



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Temperaturowo zależne efekty dichroizmu liniowego w widmach w podczerwieni kryształów molekularnych, zawierających w sieciach krystalicznych łańcuchy wodorowo związanych molekuł

**Author:** Anna Dorota Polasz

**Citation style:** Polasz Anna Dorota. (2017). Temperaturowo zależne efekty dichroizmu liniowego w widmach w podczerwieni kryształów molekularnych, zawierających w sieciach krystalicznych łańcuchy wodorowo związanych molekuł. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego



UNIWERSYTET ŚLĄSKI

WYDZIAŁ MATEMATYKI, FIZYKI I CHEMII

Rozprawa doktorska wykonana w zakładzie Fizyki Chemicznej  
Uniwersytetu Śląskiego

**Temperaturowo zależne efekty dichroizmu liniowego  
w widmach w podczerwieni kryształów molekularnych,  
zawierających w sieciach krystalicznych łańcuchy  
wodorowo związanych molekuł**

**Autor pracy:** mgr Anna Dorota Polasz

**Promotor:** prof. dr hab. Henryk Teodor Flakus

Katowice 2017



W tym miejscu pragnę podziękować mojemu opiekunowi naukowemu,

**prof. dr hab. Henrykowi Flakusowi,**

za wprowadzenie mnie w niezwykle interesującą tematykę naukową,  
opiekę merytoryczną, okazaną pomoc i życzliwość, oraz liczne sugestie i  
uwagi, bez których niniejsza dysertacja z pewnością nie mogłaby powstać.

Dziękuję także promotorowi pomocniczemu,

**dr Barbarze Hachule,**

za ogrom przekazanej mi wiedzy, wsparcie oraz wszechstronną pomoc  
okazywaną w trakcie wykonywania badań i redagowania pracy.

Za wykonanie badań rentgenowskich dziękuje

**dr Marii Książek i prof. dr hab. Joachimowi Kuszowi.**



Niniejszą pracę chcę zadedykować moim rodzicom,  
jako wyraz wdzięczności za wszystko, co dla mnie zrobili.

# Spis treści

---

Rozdział I.....	10
<b>WIĄZANIE WODOROWE – OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA.....</b>	<b>10</b>
1.1. Wprowadzenie. Definicja wiązania wodorowego .....	10
1.2. Znaczenie wiązania wodorowego w przyrodzie – wybrane zagadnienia .....	11
1.3. Klasyfikacja wiązań wodorowych .....	16
1.4. Statyczna kooperatywność wiązań wodorowych .....	22
1.5. Energia wiązania wodorowego.....	24
1.6. Wpływ wiązania wodorowego na właściwości fizykochemiczne związków chemicznych. Efekty zastąpienia protonów deuteronami w mostkach wodorowych .....	26
1.7. Wodorowo związane kryształy molekularne .....	29
 Rozdział II.....	 33
<b>METODY BADANIA WIĄZAŃ WODOROWYCH.....</b>	<b>33</b>
2.1. Spektroskopowe metody badania wiązań wodorowych.....	33
2.2. Spektroskopia w podczerwieni.....	36
2.3. Spektroskopia Ramana.....	39
2.4. Rentgenowska analiza strukturalna .....	41
2.5. Teorie jakościowe widm w podczerwieni wiązania wodorowego.....	43
2.6. Teorie ilościowe widm w podczerwieni wiązania wodorowego.....	45
2.7. <i>Teoria ekscytonowa</i> a spolaryzowane widma w podczerwieni wodorowo związanych kryształów molekularnych.....	56
2.8. <i>Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru</i> w widmach w podczerwieni dimerów wiązań wodorowych. Mechanizm oddziaływań ekscytonowych.....	60
2.9. Zjawisko „ <i>samoorganizacji izotopowej H/D</i> ” .....	64
2.10. <i>Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”</i> .....	67

Rozdział III.....	70
<b>CEL PRACY DOKTORSKIEJ, METODYKA BADAŃ .....</b>	<b>70</b>
3.1. Cel pracy doktorskiej.....	70
3.2. Wybór modelowych układów molekularnych do badań spektroskopowych.....	72
3.3. Otrzymywanie pochodnych deuterowych badanych substancji .....	76
3.4. Metodyka pomiarów spektroskopowych.....	77
3.5. Przygotowywanie polikrystalicznych próbek wybranych związków chemicznych do badań spektroskopowych metodą pastylek KBr .....	78
3.6. Otrzymywanie monokrystalicznych próbek badanych układów molekularnych.....	79
3.7. Pomiary widm w podczerwieni w szerokim zakresie temperatur .....	79
 Rozdział IV.....	 82
<b>BADANIA SPEKTRALNE W ZAKRESIE PODCZERWIENI KRYSZTAŁÓW 1,2,4-TRIAZOLU I 3-METYLO-2-OKSINDOLU ...</b>	<b>82</b>
4.1. Wprowadzenie .....	82
4.2. Struktura krystalograficzna 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu.....	83
4.3. Efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni polikrystalicznych próbek 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu .....	85
4.4. Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach monokrystalów 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu.....	86
4.5. Struktura elektronowa molekuł a efekty temperaturowe w widmach łańcuchów wiązań wodorowych .....	90
4.6. Model oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanie wzbudzonym protonowych drgań rozciągających w układach łańcuchowych .....	92
4.7. Źródło efektów temperaturowych w widmach w podczerwieni łańcuchów wiązań wodorowych 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu .....	93
4.8. Efekty „samoorganizacji izotopowej H/D” w widmach w podczerwieni kryształów 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu .....	95
4.9. Wpływ temperatury na efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach w podczerwieni łańcuchowych układów wiązań wodorowych .....	96

Rozdział V.....	100
<b>WYNIKI I ANALIZA POMIARÓW WIDM W PODCZERWIENI KRYSTAŁÓW 4-BROMO-3,5-DIMETYLOPIRAZOLU I KWASU 3,4-DIMETOKSYFENYLOOCTOWEGO.....</b>	<b>100</b>
5.1. Wprowadzenie .....	100
5.2. Struktura krystalograficzna badanych związków – 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego .....	100
5.3. Efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni polikrystalicznych próbek 4-bromo- 3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego .....	102
5.4. Efekty temperaturowe i dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach 4-bromo- 3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego .....	104
5.5. Mechanizm oddziaływań eskeytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego w stanie wzbudzonym szybkich drgań rozciągających .....	106
5.6. „ <i>Dynamiczne oddziaływania kooperatywne</i> ” w układach wiązań wodorowych kryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego.....	108
5.7. Źródło temperaturowo zależnych efektów <i>rozszerzenia Davydowa</i> w widmach badanych układów molekularnych .....	109
 Rozdział VI.....	 112
<b>ANALIZA WIDM WIĄZANIA WODOROWEGO KRYSTAŁÓW 2-FENYLOIMIDAZOLU I 4-FENYLOIMIDAZOLU.....</b>	<b>112</b>
6.1. Wprowadzenie .....	112
6.2. Struktura krystalograficzna 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu.....	113
6.3. Efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni polikrystalicznych próbek 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu .....	116
6.4. Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach monokryształów 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu.....	117
6.5. Mechanizm generowania widm w podczerwieni kryształów 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu .....	120

Rozdział VII.....	123
<b>ANALIZA SPOLARYZOWANYCH WIDM W PODCZERWIENI KRYSTAŁÓW PIRAZOLU I CHINOLIN-2(1H)-ONU.....</b>	<b>123</b>
7.1. Wprowadzenie .....	123
7.2. Struktura krystalograficzna pirazolu i chinolin-2(1H)-onu .....	124
7.3. Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach pirazolu i chinolin-2(1H)-onu .....	126
7.4. Efekty temperaturowe i wpływ temperatury na wielkość efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach pirazolu i chinolin-2(1H)-onu .....	132
 Rozdział VIII.....	 135
<b>WŁAŚCIWOŚCI SPEKTRALNE WODOROWO ZWIĄZANYCH KRYSTAŁÓW 4-TIOPIRYDONU .....</b>	<b>135</b>
8.1. Wprowadzenie .....	135
8.2. Struktura krystalograficzna 4-tiopyrydonu .....	136
8.3. Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach kryształów 4-tiopyrydonu .....	137
8.4. Źródło efektów temperaturowych i ekstremalnie silnych efektów dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach kryształów 4-tiopyrydonu.....	139
 Rozdział IX.....	 143
<b>REZULTATY BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH WODOROWO ZWIĄZANYCH DIAMIDÓW KWASU TEREFTALOWEGO .....</b>	<b>143</b>
9.1. Wprowadzenie .....	143
9.2. Synteza diamidów kwasu tereftalowego .....	145
9.3. Struktura krystalograficzna badanych związków .....	145
9.4. Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek badanych tereftaloamidów .....	150
9.5. Efekty spektralne w widmach monokryształów diamidów kwasu tereftalowego .....	153
9.6. Mechanizm generowania widm w podczerwieni diamidów kwasu tereftalowego .....	158

Rozdział IX.....	162
<b>OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH</b> .....	162
9.1. Model obliczeniowy kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w widmach łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych.....	162
10.2. Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających wykonane w oparciu o teorię „ <i>silnego sprzężenia</i> ” dla wybranych układów łańcuchowych.....	165
10.3. Podsumowanie badań spektroskopowych.....	173
10.4. Osiągnięcia naukowe badań spektroskopowych przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej.....	175
Literatura: .....	178
Dorobek naukowy .....	186

## Rozdział I.

# WIĄZANIE WODOROWE – OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA

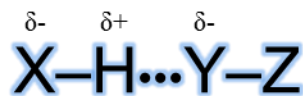
---

### 1.1. Wprowadzenie. Definicja wiązania wodorowego

Badanie i zrozumienie natury oddziaływań międzycząsteczkowych jest jednym z głównych zadań fizyki i chemii. Wśród oddziaływań molekularnych należy podkreślić szczególną rolę wiązania wodorowego, która wynika z jego specyficznych właściwości. Wiązanie wodorowe determinuje strukturę oraz właściwości fizyko-chemiczne jednej z najważniejszych dla życia substancji, czyli wody. Kwas deoksyrybonukleinowy - nośnik informacji genetycznej jest zbudowany z dwóch skręconych w podwójną helisę nici polinukleotydowych, które utrzymywane są razem poprzez mostki wodorowe, istniejące pomiędzy komplementarnymi parami zasad purynowych i pirymidynowych. Białka swoją drugorzędową strukturę uzyskują dzięki tworzeniu się wewnątrzcząsteczkowych mostków wodorowych pomiędzy atomem tlenu grupy  $\text{C=O}$  i atomem wodoru grupy amidowej  $\text{N-H}$ . Również kryształy molekularne swoją spójność zawdzięczają tym niezwykle oddziaływaniami międzycząsteczkowym o charakterze kierunkowym. Wiązanie wodorowe pełni zasadniczą funkcję w procesach biochemicznych, nie dziwi więc fakt, iż na jego temat powstało tyle różnych teorii, modeli i prac naukowych. Pierwsze wzmianki o wiązaniu wodorowym pojawiły się ponad sto lat temu, w 1902 roku szwajcarski chemik Artur Werner, który powszechnie uważany jest za ojca chemii koordynacyjnej, wspominał w swej pracy, że strukturę wodorotlenku amonu lepiej oddaje zapis  $\text{H-O-H}\cdots\text{NH}_3$ , i określił to oddziaływanie prawie kowalencyjnym wiązaniem [1-3]. W roku 1920 Latimer i Rodebush w pracy zatytułowanej „*A definitive discussion of the H bond*” zaznaczyli, że jeśli wodór będzie ułożony pomiędzy dwoma oktetami elektronowymi, wówczas może powstać słabe wiązanie [1-3]. Definicja i pełniejsza charakterystyka wiązania wodorowego została przedstawiona w roku 1930 przez Paulinga w książce „*Nature of the Chemical Bond*” [1,2,4], w późniejszych latach wraz z rozwojem nauki była ona często modyfikowana i udoskonalana.

Obecnie wiązanie wodorowe definiuje się jako **specyficzne oddziaływanie bliskiego zasięgu pomiędzy atomem wodoru, który związany jest kowalencyjnie z bardziej elektroujemnym atomem X a jakimś centrum protonoakceptorowym, jakim może być silnie elektroujemny atom lub obszar o dużej gęstości elektronowej**. Wiązanie wodorowe można również określić jako oddziaływanie kwasowo-zasadowe w ujęciu teorii

Brønsteda-Lowry'ego. Typowy mostek wodorowy przedstawia się za pomocą schematu ukazanego na **Rys. 1.1.1**.



**Rys. 1.1.1.** Ogólny schemat wiązania wodorowego.

Wiązanie X–H jest spolaryzowane, gęstość elektronowa jest przesunięta w kierunku atomu X, a na atomie wodoru zwiększa się cząstkowy ładunek dodatni  $\delta+$ . W efekcie tego pomiędzy donorem i akceptorem protonu będzie dochodzić do elektrostatycznego oddziaływania przyciągającego.

Utworzenie wiązania wodorowego jest więc możliwe, gdy atomy X i Y mają większą elektroujemność niż wodór, przykładami takich pierwiastków są C, N, P, O, S, F, Cl, Br, I. Donorami protonu mogą być następujące grupy –OH, –SH, –NH, –COOH, –CH, –XH (gdzie X to atom chlorowca) [6]. Z kolei jednym z najważniejszych donorów pary elektronowej jest atom tlenu w alkoholach, eterach, czy też związkach karbonylowych, oraz atom azotu w aminach i związkach N-heterocyklicznych. Protonoakceptorami są również układy  $\pi$ -elektronowe w alkenach, w alkinach i w związkach aromatycznych, oraz karboaniony [6,7]. Ciekawym przypadkiem jest wiązanie dwuwodorowe, w którym jeden z atomów wodoru ma cząstkowy ładunek dodatni, a drugi ujemny, akceptorem może być wodorek metalu lub borowodór, natomiast donor jest taki jak w typowych silnych wiązaniach [7,41]. Istnieją także jednoelektronowe wiązania wodorowe, przykładem mogą być tu połączenia:  $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HF}$  i  $\text{H}_3\text{C}\cdots\text{HCCH}$ , w których rolę protonoakceptora pełni rodnik metylowy [8]. Mostki wodorowe powstają zarówno pomiędzy molekułami organicznymi jak i nieorganicznymi, ich obecność wpływa na właściwości fizykochemiczne związków chemicznych.

## 1.2. Znaczenie wiązania wodorowego w przyrodzie – wybrane zagadnienia [9-14]

Wszystkie biologiczne struktury i procesy życiowe zależą od współgrania oddziaływań niekowalencyjnych i kowalencyjnych. Wiązania wodorowe mają charakter kierunkowy, od nich zależy kształt makromolekuł, które organizują się w elastyczne, a jednocześnie trwałe struktury supramolekularne. Energia mostków wodorowych ma



stosunkowo niskie wartości rzędu  $10\text{--}40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , podczas gdy na przykład energia wiązań kowalencyjnych wynosi  $100\text{--}1000\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [9], wiązania wodorowe ulegają więc łatwo rozerwaniu bądź przegrupowaniu, co umożliwia przystosowanie się struktur supramolekularnych do zmiennych warunków. W praktyce oznacza to, iż procesy biologiczne wymagające szybkiego rozpoznawania molekularnego i reakcji chemicznych mogą łatwo zachodzić. Najsilniejsze wiązania wodorowe tworzą się, gdy donor, wodór i akceptor ułożone są w linii prostej, czyli są kolinearne. Donorem wodoru w mostkach wodorowych występujących w układach żywych jest najczęściej atom tlenu lub azotu, czasami też siarki i węgla, kowalencyjnie związany z atomem wodoru. Akceptorem jest tlen, azot lub siarka. W Tabeli 1.2.1 zamieszczone są przykłady donorów i akceptorów protonu w molekułach biologicznych.

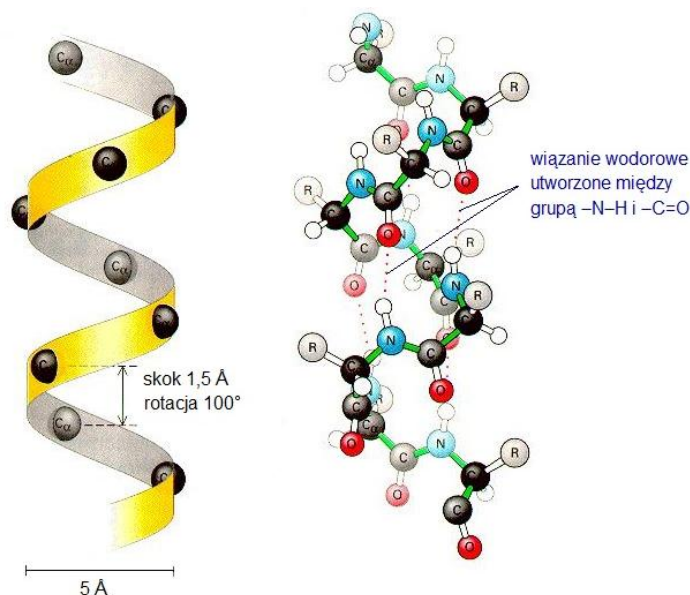
**Tabela 1.2.1.** Grupy protonodonorowe i protonoakceptorowe w cząsteczkach biologicznych [10].

Donor	Akceptor
O–H	$\bar{\text{O}}=\text{P}$
N–H	$\bar{\text{O}}=\text{C}$ $\text{O}=\text{C}<$ $\text{O}<\begin{smallmatrix}\text{C}\\\text{H}\end{smallmatrix}$ $\text{O}<\begin{smallmatrix}\text{C}\\\text{C}\end{smallmatrix}$
$\text{N}^+\text{--H}$	$\bar{\text{O}}=\text{S}$
C–H	$\text{N}<<$ $\text{N}<$
S–H	$\text{S}=\text{C}<$

W białkach będących polimerami aminokwasów struktura drugorzędowa jest stabilizowana przez wiązania wodorowe między grupami amidowymi i karbonyłowymi. Najbardziej znane struktury łańcucha polipeptydowego to helisa  $\alpha$  i harmonijka  $\beta$ . Strukturę helisy  $\alpha$  przedstawiono na Rys. 1.2.1 a harmonijki  $\beta$  na Rys. 1.2.2.

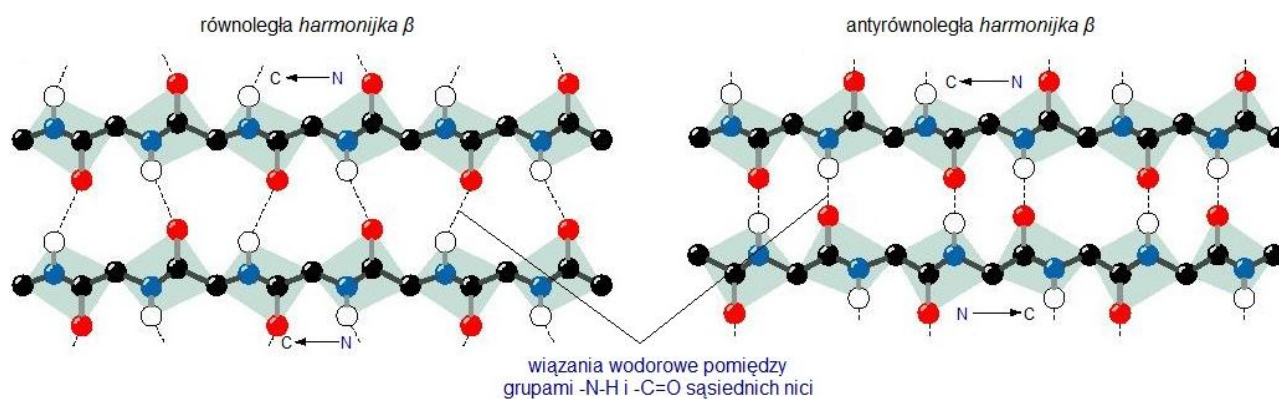
Zawartość struktury  $\alpha$  w białkach jest zróżnicowana, enzym trawienny chymotrypsyna jest praktycznie pozbawiony helisy  $\alpha$ , natomiast w mioglobinie i hemoglobinie struktura ta stanowi około 75%. Większość białek globularnych posiada segmenty o strukturze  $\alpha$ -helikalnej. Helisa  $\alpha$  ma kształt cylindryczny, główny łańcuch polipeptydu stanowi wewnętrzną część cylindra, a boczne łańcuchy aminokwasów wystają na zewnątrz w pozycji

helikalnej. Grupa  $-C=O$  każdego aminokwasu połączona jest mostkiem wodorowym z grupą  $-N-H$  innego aminokwasu, który jest oddalony o cztery pozycje w łańcuchu.



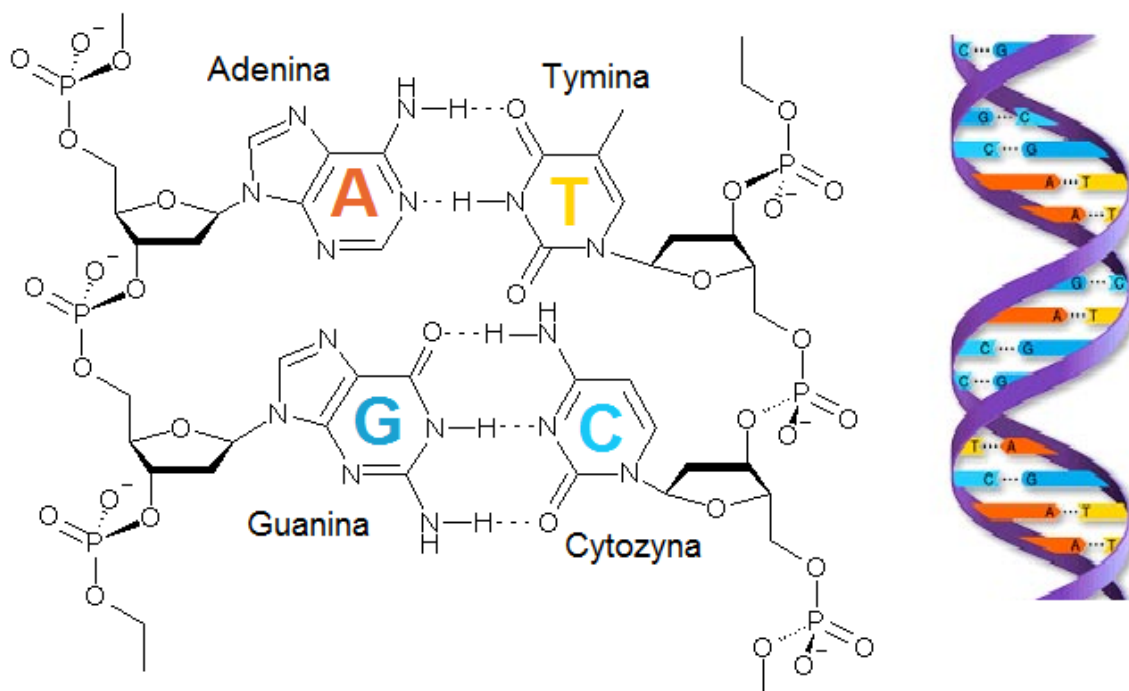
**Rys. 1.2.1.** Wiązania wodorowe w helikalnej strukturze białka.

Harmonijka  $\beta$  jest często powtarzającym się motywem w białkach. Fibroina, czyli białko fibrylarne znajdujące się w jedwabiu, posiada prawie wyłącznie strukturę harmonijkową. W strukturze tej łańcuchy polipeptydowe nazywa się nicią  $\beta$ , i są one prawie w całości rozciągnięte. Harmonijkę  $\beta$  tworzą równoległe względem siebie łańcuchy polipeptydowe, utrzymywane w tym ułożeniu przez wiązania wodorowe między sąsiednimi niciami. Sąsiadujące łańcuchy harmonijki mogą biec w tym samym kierunku (równoległe), oraz w kierunkach przeciwnych (antyrownoległe). Ułożenie antyrównoległe jest korzystniejsze energetycznie, dlatego występuje częściej niż równoległe.



**Rys. 1.2.2.** Struktura harmonijki  $\beta$  z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi.

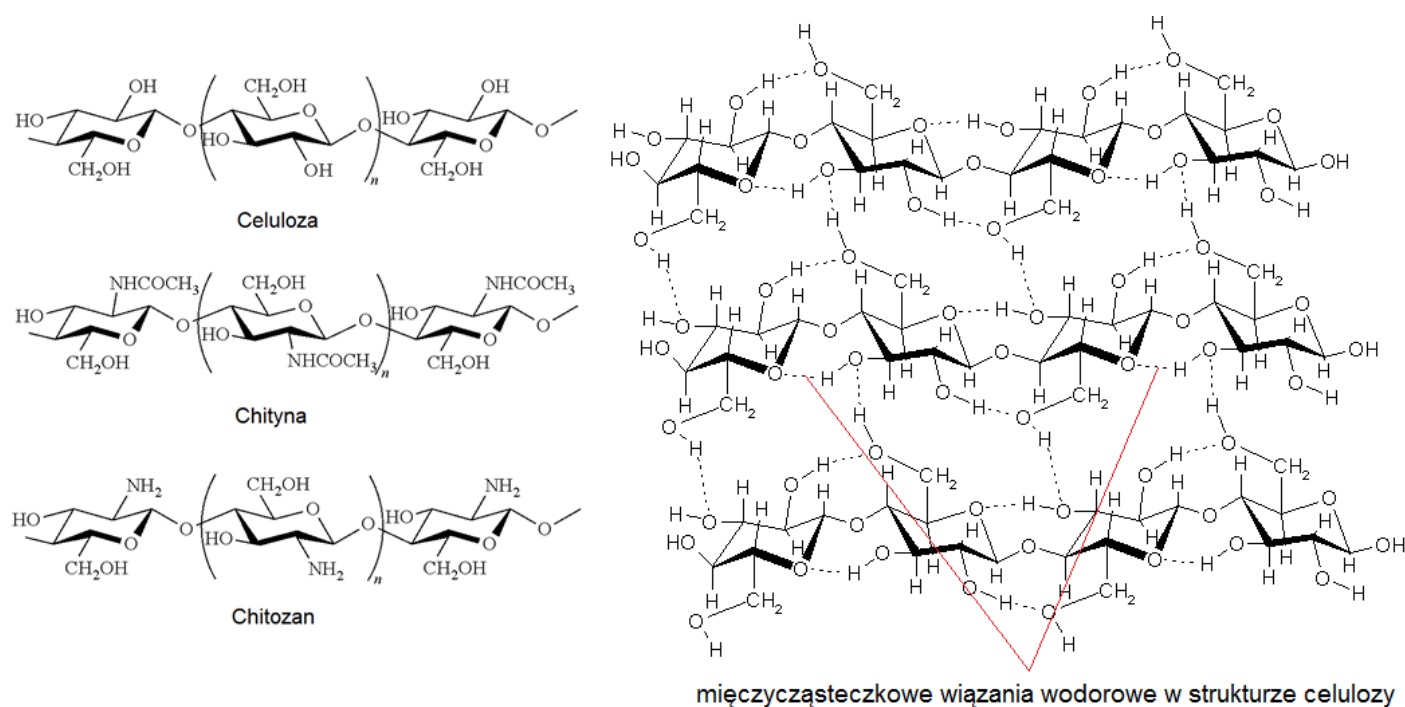
Struktura kwasu deoksyrybonukleinowego również bardzo dobrze ilustruje zasadę wspólną dla wszystkich biocząsteczek – ścisłą zależność pomiędzy budową i funkcją. DNA to chemiczny nośnik informacji genetycznej w komórkach, jest biopolimerem zbudowanym z jednostek nazywanych nukleotydami, które łączą się w długie łańcuchy. Pojedynczy nukleotyd składa się z nukleozydu związanego z grupą fosforanową, natomiast w skład nukleozydu wchodzi 2'-deoksyryboza połączona z heterocykliczną zasadą purynową lub pirymidynową. Nic DNA powstaje w efekcie tworzenia się wiązań fosfoestrowych między grupą 5'-fosforanową jednego nukleotydu i grupą 3'-hydroksylową cukru drugiego nukleotydu. DNA nie występuje jednak w postaci jednej nici, ale składa się z dwóch nici polinukleotydowych skręconych wokół siebie w podwójną helisę, ułożonych tak, że rdzeń cukrowo-fosforanowy ulokowany jest na zewnątrz, a zasady heterocykliczne wewnątrz helisy. Ważną cechą dwuniciowej helisy jest komplementarne parowanie zasad, dwa biegnące w przeciwnych kierunkach łańcuchy są utrzymywane razem przez wiązania wodorowe między specyficznymi parami zasad. Watson i Crick zauważyli, że z uwagi na czynniki przestrzenne i możliwość tworzenia się mostków wodorowych adenina musi tworzyć parę z tyminą, a guanina z cytozyną. Ograniczenia przestrzenne wynikają z helikalnej natury rdzenia cukrowo-fosforanowego każdej nici. Strukturę kwasu deoksyrybonukleinowego i specyficzne parowanie zasad ukazuje **Rys. 1.2.3**.



**Rys. 1.2.3.** Wiązania wodorowe pomiędzy komplementarnie sparowanymi zasadami heterocyklicznymi.

Wiązania wodorowe występują także w strukturach niektórych polisacharydów, przykładowo można tu wymienić celulozę, chitynę, czy też chitozan. Obecność mostków wodorowych sprawia, że układy te uzyskują większą stabilność, oczywiście zależy ona od typu wiązania wodorowego, im silniejsze wiązanie, tym większa jego stabilność.

Cząsteczka celulozy zbudowana jest z kilku tysięcy jednostek D-glukozy połączonych wiązaniami 1,4'- $\beta$ -glikozydowymi. Sztywne i długie łańcuchy ułożone są równoległe i powiązane ze sobą za pomocą wiązań wodorowych. Chityna składa się natomiast z merów *N*-acetylo-D-glukozy-2-aminowych, które tworzą długie łańcuchy polimerowe również poprzez wiązanie 1,4'- $\beta$ -glikozydowe. W chitynie międzycząsteczkowe wiązania wodorowe są silniejsze, więc automatycznie jej struktura jest też trwalsza. Chitozan to pochodna chityny, podstawową jednostką budulcową jest 2-deoksy-2-aminoglukozę. Porównanie budowy chemicznej omawianych polisacharydów przedstawiono na **Rys. 1.2.4**. Co ciekawe Zhong i współpracownicy udowodnili, że polisacharydy takie mogą być przewodnikami jonowymi i protonowymi, jeśli podda się je hydratacji [14,15].



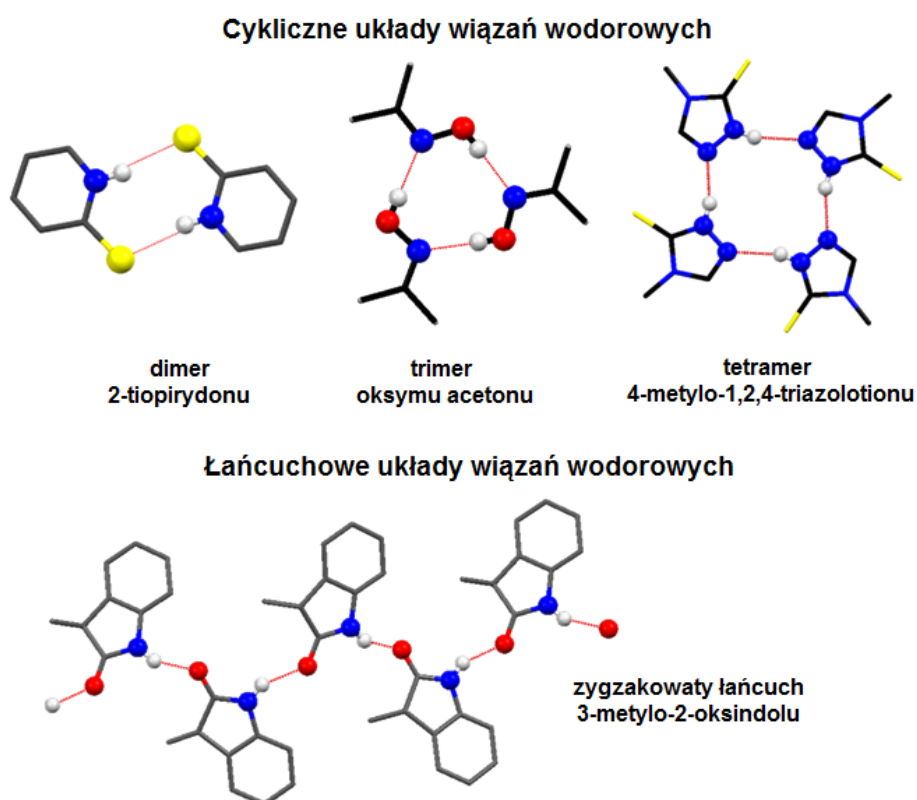
**Rys. 1.2.4.** Struktura celulozy, chityny i chitozanu.

Opisane wyżej układy biologiczne, w których występują mostki wodorowe są dobitnym potwierdzeniem znaczącej roli tych oddziaływań w otaczającym nas świecie.

### 1.3. Klasyfikacja wiązań wodorowych [1,3,6,7,16-23]

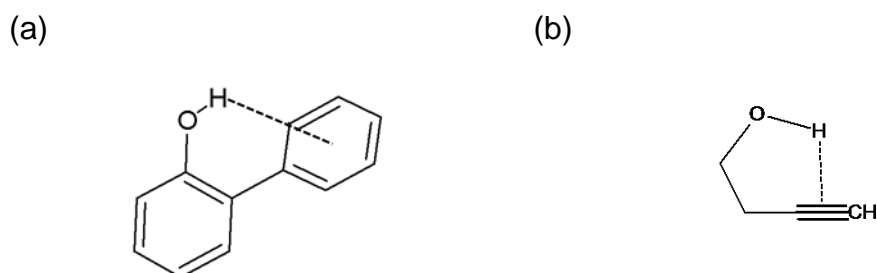
Podstawową klasyfikacją mostków wodorowych jest podział na wiązania **międzycząsteczkowe** i **wewnątrzcząsteczkowe**.

Intermolekularne, czyli **międzycząsteczkowe** wiązania wodorowe powstają, gdy grupy protonodonorowe i protonoakceptorowe należą do dwóch różnych molekuł. Oddziaływania takie pozwalają na asocjację cząsteczek i tworzenie wyższych aglomeratów. **Międzycząsteczkowe** mostki wodorowe mają bezpośredni wpływ na strukturę i trwałość sieci kryształów molekularnych, związane jest to z energetyką układu, jak i z konfiguracją periodycznego ułożenia molekuł. Konfiguracja sieci krystalicznej w stanie równowagi ustala się w taki sposób, by mogło powstać możliwie jak najwięcej **międzycząsteczkowych** wiązań wodorowych. W kryształach molekularnych wiązania wodorowe występują w postaci cyklicznych układów zamkniętych, takich jak dimery, trimery, tetramery i heksamery, oraz w postaci zygzakowatych łańcuchów biegnących wzdłuż określonego kierunku krystalograficznego (**Rys. 1.3.1**).



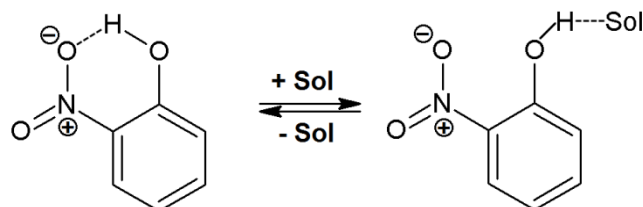
**Rys. 1.3.1.** Przykłady różnych aglomeratów wiązań wodorowych w molekularnych.

**Wewnątrzcząsteczkowe** (intramolekularne) wiązania wodorowe mogą utworzyć się, gdy donor i akceptor protonu znajdują się w obrębie tej samej molekuly i są odpowiednio ułożone względem siebie w przestrzeni. Wiązania tego typu występują w związkach organicznych, które posiadają wiązania wielokrotne, grupy aromatyczne lub atomy o większej elektroujemności niż atom wodoru (**Rys. 1.3.2**), najbardziej znanym przypadkiem takich połączeń są omawiane wcześniej układy biologiczne.



**Rys. 1.3.2.** Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe w (a) 2-fenylofenolu i (b) but-3-yn-1-olu.

Podział na **międzycząsteczkowe** i **wewnątrzcząsteczkowe** wiązania wodorowe nie zawsze jest wyraźny, na przykład w orto-nitrofenolu obecność tych dwóch form zależy od właściwości elektronodonorowych rozpuszczalnika i jego przenikalności elektrycznej [6].



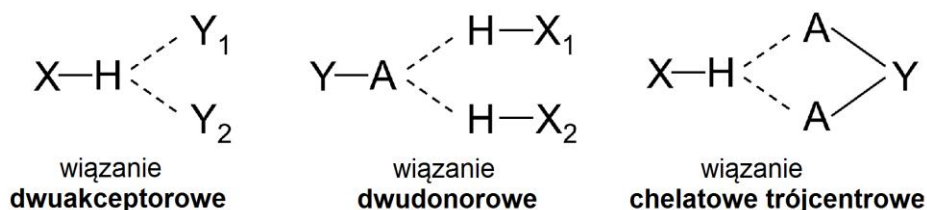
**Rys. 1.3.3.** Wpływ elektrodonorowego rozpuszczalnika na powstawanie wewnątrzcząsteczkowego i międzycząsteczkowego wiązania wodorowego w orto-nitrofenolu.

Wiązania wodorowe mogą mieć różną strukturę, najprostszym przypadkiem są oczywiście połączenia, w których atom wodoru związany jest z dwoma bardziej elektroujemnymi atomami, nazywa się je wiązaniami **dwucentrowymi** (liniowymi), takie powiązanie atomów jest charakterystyczne dla silnych wiązań wodorowych.

W obrębie **trójęcentrowych** mostków wodorowych wyróżnia się wiązania: **dwuakceptorowe**  $X-H\cdots(Y_1, Y_2)$ , **dwudonorowe**  $(X_1-H, X_2-H)\cdots A-Y$ , i **chelatowe**. Modele



tych wiązań prezentuje **Rys. 1.3.4**. Połączenia te występują dosyć często w strukturach węglowodanów, aminokwasów, nukleozydów, nukleotydów, puryn i pirymidyn [10,18].

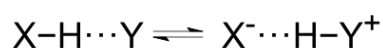


**Rys. 1.3.4.** Różne typy wiązań trójcetrowych.

Niezwykle rzadko spotyka się wiązania **czterocetrowe** X-H···(Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>), spowodowane jest to tym, że atom wodoru związany jest z aż trzema akceptorami, a kąty pomiędzy wiązaniami X-H···Y muszą być większe niż 90° [10,17].

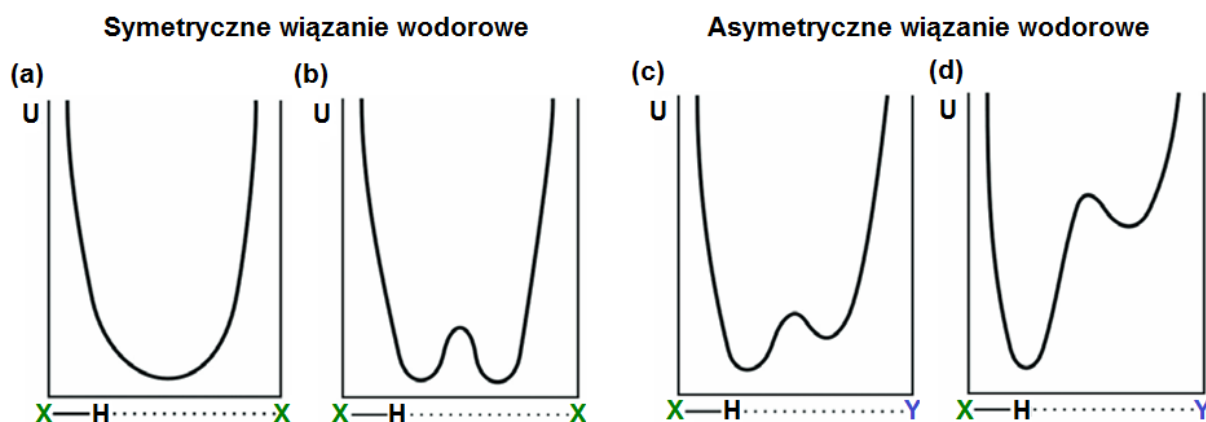
Mostki wodorowe dzieli się także na **symetryczne** i **asymetryczne**. W wiązaniach **symetrycznych** proton znajduje się pomiędzy identycznymi atomami X. Krzywa energii potencjalnej opisująca ruch protonu w mostku dla tego typu wiązań jest symetryczna i ma jedno minimum, bądź też dwa minima, kiedy bariera potencjału rozdzielająca je znajduje się poniżej podstawowego poziomu oscylacyjnego. Proton z jednakowym prawdopodobieństwem może znajdować się w pobliżu jednego z atomów X, w określonych warunkach następuje więc nieustanna zmiana miejsca. Im węższa i niższa jest bariera potencjału, tym delokalizacja protonu będzie silniejsza. Wraz ze zmniejszaniem się odległości międzyjądrowych krzywa z **Rys. 1.3.5b** przechodzi w krzywą z **Rys. 1.3.5a**.

Wiązania **asymetryczne** tworzą się natomiast, gdy proton ulokowany jest pomiędzy atomami X i Y, które mają różną elektroujemność. Najczęściej wykorzystywanym modelem do opisu ruchu protonu w wiązaniu wodorowym jest równowaga tautomeryczna pomiędzy kompleksem molekularnym a parą jonową, która związana jest wodorowo [6,20]:



Krzywa energii potencjalnej ma kształt niesymetryczny i posiada dwa minima odpowiadające dwom stanom, a ich względne obsadzenie jest zależne od różnicy głębokości obydwu minimów. Proton znajduje się zazwyczaj w niżej położonym minimum energii, czyli jest przede wszystkim związany z atomem X. Przeskok protonu do płytszego minimum jest możliwy, ale należy dostarczyć do układu pewną ilość energii, równą energii aktywacji.

Najkrótszemu wiązaniu wodorowemu odpowiada krzywa zaprezentowana na **Rys. 1.3.5a**, a najdłuższemu krzywa z **Rys. 1.3.5d**.



**Rys. 1.3.5.** Krzywe energii potencjalnej dla ruchu protonu w wiązaniu wodorowym.

Ze względów energetycznych wiązania wodorowe klasyfikuje się na **silne**, **słabe** i wiązania o **średniej mocy**. Mostek wodorowy jest wiązaniem **silnym**, jeżeli jego energia odpowiada zakresowi  $63\text{--}167\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Za **słabe** wiązania wodorowe uznaje się te, których energia ma wartość mniejszą niż  $17\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a za wiązania o **średniej mocy** mostki o energii mieszczącej się w zakresie  $17\text{--}63\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [3].

**Silne** i **słabe** wiązania mają bardzo różne właściwości, niektóre z nich zostały przedstawione w **Tabeli 1.3.1**. Zestawienie to ma jedynie charakter orientacyjny i nie wyznacza ścisłych granic podziału.

**Słabe** mostki wodorowe mogą posiadać różnorakie grupy protonodonorowe i protonoakceptorowe, dodatkowo dzieli się je więc na wiązania ze:

- **słabym donorem i silnym akceptorem** (np.  $\text{C-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ ,  $\text{P-H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{N}$ ,  $\text{Mo-H}\cdots\text{O}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ ,  $\text{Ir-H}\cdots\text{Cl-Ir}$ ),
- **silnym donorem i słabym akceptorem** (np.  $\text{N-H}\cdots\text{Ph}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{F-C}$ ,  $\text{Cl-H}\cdots\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{Se}$ ,  $\text{O-H}\cdots\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{N-H}\cdots\text{Co}$ ),
- **słabym donorem i słabym akceptorem** (np.  $\text{C}\equiv\text{C-H}\cdots\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{Pt}$ ,  $\text{C}\equiv\text{C-H}\cdots\text{Ph}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{Cl-C}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{F-C}$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{H-Re}$ ).



**Tabela 1.3.1.** Klasyfikacja wiązań wodorowych ze względu na energię [2,3,10,17].

wiązanie wodorowe	słabe	średniej mocy	silne
rodzaj oddziaływań	elektrostatyczne	głównie elektrostatyczne	głównie kowalencyjne
energia wiązania [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	<17	17-63	63-167
typ wiązania	wiązanie dwucentrowe, trójbcentrowe, czterocentrowe	wiązanie dwucentrowe, trójbcentrowe, czterocentrowe	wyłącznie wiązanie dwucentrowe
długość wiązania	$\text{H}\cdots\text{Y} \gg \text{X}-\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{Y} > \text{X}-\text{H}$	$\text{H}\cdots\text{Y} \sim \text{X}-\text{H}$
wydłużenie wiązania $\text{X}-\text{H}$ [Å]	$\leq 0,01$	0,01-0,05	0,05-0,2
długość wiązania $\text{X}\cdots\text{Y}$ [Å]	3,0-4,0	2,5-3,2	2,2-2,5
długość wiązania $\text{H}\cdots\text{Y}$ [Å]	2,0-3,0	1,5-2,2	1,2-1,5
kąt $\theta$ , $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ [°]	90-180	130-180	175-180
względne przesunięcie częstości pasm drgań rozciągających $\text{X}-\text{H}$ w IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	<5%	5–25%	>25%
przesunięcie chemiczne w $^1\text{H}$ NMR [ppm]	-	<14	14–22

Oddziaływania w formalnie podobnych układach wiązań wodorowych prowadzą czasami do zupełnie odmiennych efektów spektralnych, fakt ten stał się podstawą do zdefiniowania **konwencjonalnych** i **niekonwencjonalnych** mostków wodorowych (Tabela 1.3.2). Klasyczne, czyli **konwencjonalne** wiązania to połączenia, w których atom wodoru związany z silnie elektroujemnym atomem X przyciąga elektrostatycznie elektrony należące do silnie elektroujemnego atomu Y, co w konsekwencji prowadzi do wydłużenia i osłabienia wiązania  $\text{X}-\text{H}$ . Dla tych wiązań cechą charakterystyczną jest przesunięcie częstości pasma drgania rozciągającego  $\text{X}-\text{H}$  w kierunku niższych wartości (tzw. *red shift*), połączone zazwyczaj ze wzrostem jego intensywności integralnej.

**Niekonwencjonalne** mostki wodorowe zapisuje się w sposób podobny jak klasyczne wiązania, czyli jako  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ , ale zamiast wydłużenia wiązania  $\text{X}-\text{H}$ , obserwuje się jego skrócenie. Jednocześnie występuje efekt zwany *blue shift*, polegający na przesunięciu częstości pasma protonowego drgania rozciągającego do wyższych wartości i dosyć często obniżenie jego intensywności integralnej.

W przypadku **konwencjonalnych** wiązań wodorowych przesunięcie częstości drgania walencyjnego  $\text{X}-\text{H}$  ku niższym wartościom, wskazuje na główny wkład oddziaływań elektrostatycznych, wspomaganych międzymolekularnym transferem ładunku od akceptora do donora protonu. Powstawanie klasycznego mostka wodorowego związane jest z wydłużeniem wiązania donorowego  $\text{X}-\text{H}$ , co prowadzi do większej separacji dodatnio

naładowanego protonu i ujemnie naładowanego atomu X. Taka separacja powoduje zwiększenie momentu dipolowego wiązania, co w efekcie zwiększa udział przyciągającego oddziaływania elektrostatycznego. Natomiast samo wydłużenie i destabilizację wiązania X–H, tłumaczy się przeniesieniem ładunku z orbitalu typu  $n$  atomu akceptorowego Y na antywiązący orbital  $\sigma^*$  wiązania donorowego X–H [23]. W układach molekularnych z **niekonwencjonalnymi** wiązaniami kierunek transferu jest nieco inny. Przeniesienie gęstości elektronowej następuje od akceptora (z układu  $\pi$ -elektronowego w przypadku wiązań X–H $\cdots\pi$  lub z wolnych par elektronowych w wypadku wiązań X–H $\cdots$ Y) do bardziej oddległych i wysoce elektroujemnych obszarów cząsteczki donorowej [17,23]. W rezultacie zmienia się jej gęstość elektronowa, a to implikuje zmiany geometrii, między innymi skrócenie wiązania X–H, czego konsekwencją jest przesunięcie częstości protonowego drgania rozciągającego do wyższych wartości. Kierunek transferu ładunku zwiększa separację ładunków w obrębie oddziałujących ze sobą molekuł, a przez to zwiększa się stabilizujące przyciąganie elektrostatyczne.

Podsumowując zarówno w przypadku **konwencjonalnych** i **niekonwencjonalnych** wiązań proton znajduje się pomiędzy oddziałującymi fragmentami, a samo oddziaływanie ma charakter przyciągający, jednak oba typy wiązań różnią się nieco innym kierunkiem przeniesienia gęstości elektronowej i innymi efektami spektralnymi.

**Tabela 1.3.2.** Przykłady konwencjonalnych i niekonwencjonalnych wiązań wodorowych [3].

	bardzo silne wiązania wodorowe	silne wiązania wodorowe	słabe wiązania wodorowe
konwencjonalne	$[F-H\cdots F]^-$ $X^+-H\cdots A$	$N-H\cdots O=C$ $O-H\cdots O-H$ $Hal-H\cdots O$ Woda $\cdots$ Woda $O-H\cdots O=C$ $O-H\cdots Hal^-$	$O-H\cdots O$ $O-H\cdots S$ $S-H\cdots S$ $O-H\cdots F-C$ $O-H\cdots Cl-C$
niekonwencjonalne		$N^+-H\cdots \pi$ $O-H\cdots \pi$ $N-H\cdots N-B$ $X-H\cdots C$	$C-H\cdots O$ $C-H\cdots N$ $O/N-H\cdots \pi$ $C-H\cdots \pi$ $O-H\cdots M$ $M-H\cdots O$ $P-H\cdots O$ $O/N-H\cdots P$ $O/N-H\cdots Se$

#### 1.4. Statyczna kooperatywność wiązań wodorowych [3,17,24-28]

Koncepcja kooperatywności wiązań wodorowych pojawiła się już w 1957 roku, pomysł taki zaprezentował Frank i Wen [24,25]. Dziś powszechnie wiadomo, że wiązania wodorowe będące częścią asocjatu molekularnego mogą różnić się właściwościami od izolowanych mostków. Wielkość fizykochemiczna określona dla danego układu połączonych ze sobą wiązań wodorowych nie jest równa sumie wielkości, które wyznaczono dla pojedynczych, izolowanych wiązań. Całkowita energia aglomeratu wiązań wodorowych będzie więc nieaddytywna, a wyraża się ją za pomocą równania [24]:

$$E(n) = \sum_{p=1}^n E_p + \sum_{p<q}^n E_{pq} + \sum_{p<q<r}^n E_{pqr} + \dots \quad (1.4.1)$$

gdzie:

$n$  – liczba mostków wodorowych w układzie,

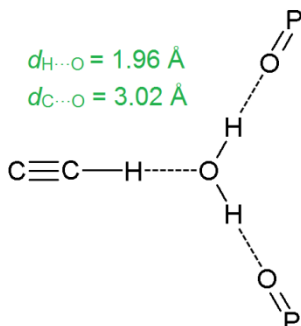
$E_p$  – energia izolowanych cząsteczek,

$E_{pq}$  – energia oddziaływań kooperatywnych dwóch sąsiednich cząsteczek,

$E_{pqr}$  – energia oddziaływań kooperatywnych trzech cząsteczek, itd.

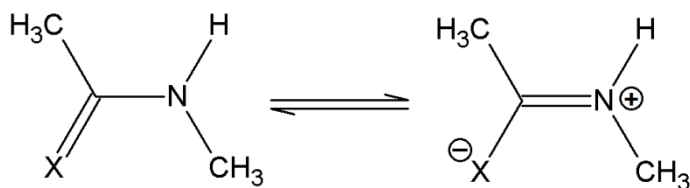
Za brak addytywności odpowiedzialne są dwa mechanizmy, oba oparte są na zasadzie wzajemnej polaryzacji uczestniczących w oddziaływaniu grup. Jeżeli grupa donorowa  $X^{\delta-}-H^{\delta+}$  tworzy wiązanie wodorowe  $X^{\delta-}-H^{\delta+} \cdots A^{\delta-}$ , staje się wtedy bardziej polarna. To samo można powiedzieć o grupie protonoakceptorowej, która uczestniczy w oddziaływaniu  $Y^{\delta-}-H^{\delta+} \cdots X^{\delta-}-H^{\delta+}$ . Tak więc, w łańcuchu  $Y-H \cdots X-H \cdots A$ , obydwa wiązania wodorowe będą silniejsze i krótsze. Efekt ten nazywa się często **kooperatywnością  $\sigma$** , ponieważ przepływ ładunku odbywa się wzdłuż wiązań  $\sigma$  grup funkcyjnych  $X-H$ . **Kooperatywność wiązań  $\sigma$**  prowadzi do grupowania się mostków wodorowych w łańcuchy lub cykle, jednak ważne jest to, aby grupy funkcyjne posiadały jednocześnie właściwości protonodonorowe i protonoakceptorowe (np.  $O-H$ ,  $N-H$ ,  $S-H$ ). W sieci wiązań wodorowych **kooperatywność  $\sigma$**  przyczynia się więc do wzrostu siły poszczególnych mostków, wydłużenia wiązań  $X-H$ , i przesunięcia częstości drgania  $X-H$  w kierunku niższych wartości. Fakt ten został potwierdzony przez obliczenia kwantowe, które wykonano dla liniowych łańcuchów  $HF$ ,  $HCN$ ,  $H-C \equiv C-C \equiv N$ , oraz klasterów wody [27,28]. Natomiast obliczenia modelowe przeprowadzone dla wiązań o średniej mocy wskazują, że energia wiązania będącego częścią asocjatu wzrasta o około 20% w porównaniu do wiązania izolowanego [17].

Ciekawy efekt **kooperatywności  $\sigma$**  przedstawiono na **Rys. 1.4.1**. Stosunkowo silne wiązanie wodorowe typu  $C-H\cdots O$  powstaje, gdy grupą donorową jest  $C\equiv C-H$ , a akceptorem cząsteczka wody, której polarność wzrasta w efekcie utworzenia dwóch dodatkowych wiązań wodorowych z grupami  $O=P$  [3,17,26].



**Rys. 1.4.1.** Przykład kooperatywności wiązań  $\sigma$ , zwiększenie polaryzacji cząsteczki wody przyczynia się do skrócenia wiązania  $C\equiv C-H\cdots O$ .

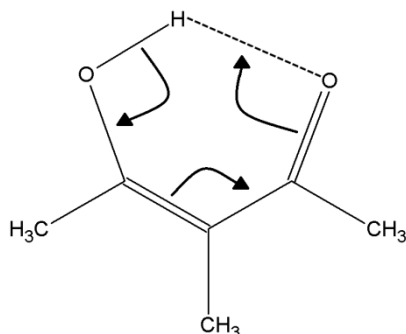
Polarność grupy  $X-H$  może również wzrastać, kiedy przepływ ładunku zachodzi poprzez wiązania  $\pi$ . Przykładowo, w amidach grupa  $N-H$  staje się silniejszym donorem, jeśli atom tlenu będzie uczestniczył w oddziaływaniu  $X-H\cdots O=C-N-H$  (**Rys. 1.4.2**). Taka zdolność atomu tlenu przyczynia się do tego, że amidy występują często w postaci łańcuchów lub pierścieni. Ten sam efekt obserwuje się w tio- i selenoamidach [3,17]. **Kooperatywność wiązań  $\pi$**  występuje więc w układach zawierających wzajemnie oddziałujące i połączone poprzez wiązania wodorowe grupy funkcyjne, które posiadają wiązania o charakterze  $\pi$ -elektronowym.



**Rys. 1.4.2.** Rezonansowe formy grupy amidowej, tioamidowej i selenoamidowej,  $X = O, S, Se$ .

Gilli i współpracownicy prowadząc badania nad wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi w enolach  $\beta$ -diketonów, zdefiniowali pojęcie **wiązań wodorowych wspomaganych rezonansem** [17,29]. W enolach  $\beta$ -diketonów wiązania wodorowe są dosyć krótkie, a związane jest to z tym, że ładunek przepływa przez układ sprzężonych wiązań podwójnych (**Rys. 1.4.3**). Wiązania  $C-O$  i  $C-C$  uzyskują częściowy charakter wiązań podwójnych, natomiast wiązania  $C=O$  i  $C=C$  są osłabione. Analogiczny efekt **kooperatywności  $\pi$**  działa także w innych układach molekularnych, zawierających sprzężone

wiązania podwójne i mostki wodorowe, najbardziej znanym przykładem są dimery kwasów karboksylowych.



Rys. 1.4.3. Wiązanie wodorowe wspomagane rezonansem.

### 1.5. Energia wiązania wodorowego [2,30-38]

Pauling zakładał, że wiązanie wodorowe jest typowym oddziaływaniem pomiędzy dwoma dipolami, czyli ma elektrostatyczny charakter [30]. Taki prosty model pozwalał uzyskać zadawalające informacje o geometrii wiązań wodorowych, jednak wraz z rozwojem nauki stało się oczywiste, że oprócz oddziaływań elektrostatycznych istnieją również inne ważne oddziaływania, które wpływają na energię mostków wodorowych. Podzielono więc energię wiązania wodorowego na następujące komponenty: energię oddziaływania elektrostatycznego, energię polaryzacji, energię dyspersji, energię odpychania i energię przeniesienia ładunku. Oszacowanie takie zostało po raz pierwszy przedstawione przez Coulsona dla oddziaływania molekularnego woda-woda [31].

Do wyznaczenia energii stabilizacji, interpretacji natury oddziaływań i przewidywania geometrii wodorowo związanych układów wykorzystywano metodę Hartee-Focka [32]. W obliczeniach SCF *ab initio* energia oddziaływania została zdefiniowana w następujący sposób [32-34]:

$$\Delta E = E_S - E_M \quad (1.5.1)$$

gdzie:

$E_S$  – całkowita energia zasocjowanego układu – **supermolekuły**,

$E_M$  – suma energii izolowanych monomerów.

Morokuma i Kitaura uznając mostek wodorowy za **supermolekulę** i bazując na metodzie pola samouzgodnionego (SCF), zaproponowali rozkład energii wiązania wodorowego na następujące składowe [32-34,38]:

$$\Delta E = ES + PL + EX + CT + MIX \quad (1.5.2)$$

gdzie:

*ES* – energia oddziaływania elektrostatycznego pomiędzy ładunkami elektronowymi o niezaburzonym rozkładzie monomeru A i B. Wkład ten obejmuje wszystkie oddziaływania pomiędzy trwałymi ładunkami i multipolami, takie jak ładunek-dipol, dipol-dipol, ładunek-kwadrupol, dipol-kwadrupol, itd. Samo oddziaływanie może mieć charakter przyciągający lub odpychający.

*PL* – oddziaływania polaryzacyjne, czyli efekt polaryzacji ładunku elektronowego monomeru A przez monomer B i odwrotnie. Komponenta ta uwzględnia także wszystkie oddziaływania przyciągające pomiędzy trwałymi ładunkami, multipolami i multipolami indukowanymi (np. dipol-dipol indukowany, kwadrupol-dipol indukowany).

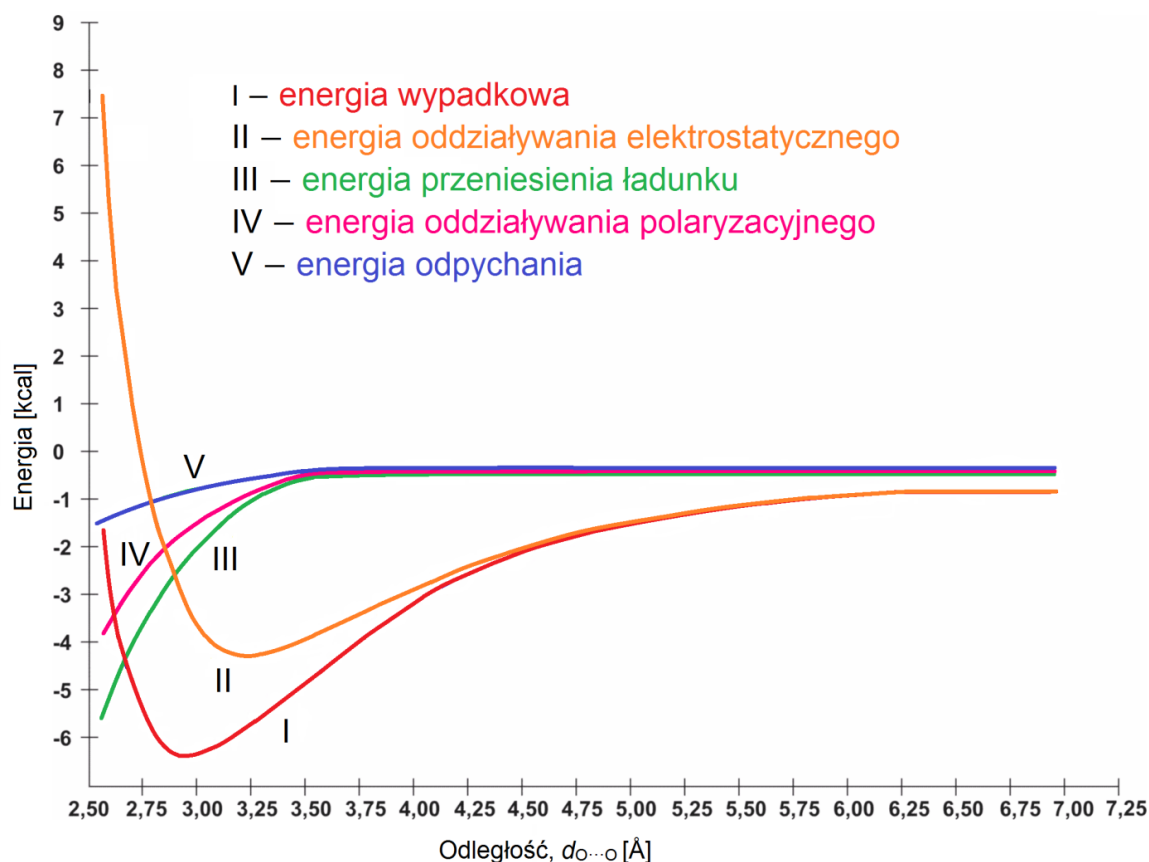
*EX* – energia wymiany, związana z przeniesieniem elektronów pomiędzy monomerami A i B, nakładanie się chmur elektronowych monomeru A i B sprawia że, jest to oddziaływanie odpychające o krótkim zasięgu.

*CT* – energia przeniesienia ładunku, dotyczy oddziaływania związanego z przeniesieniem ładunku: z zajętego orbitalu molekularnego monomeru A na pusty orbital monomeru B, i z zajętego orbitalu monomeru B na wolny orbital monomeru A; oraz sprzężonych oddziaływań wyższego rzędu.

*MIX* – energia sprzężenia pomiędzy różnymi oddziaływaniami, składowa ta określa różnicę pomiędzy całkowitą energią oddziaływania  $\Delta E$  a sumą wyżej wymienionych komponent.

Morokuma korzystając z wyżej wspomnianego modelu obliczeniowego, wyznaczył wkład poszczególnych komponent w całkowitą energię wiązań wodorowych, które powstają pomiędzy dwiema cząsteczkami wody, analizie poddano trzy różne układy: liniowy dimer, formę „rozgałęzioną” i formę cykliczną. Wyniki obliczeń teoretycznych jednoznacznie wskazują, że dla każdej formy główny udział w energii stabilizacji mają oddziaływania elektrostatyczne, energia wymiany i energia związana z przeniesieniem ładunku, natomiast

mniejszą rolę odgrywa energia oddziaływania polaryzacyjnego [32,34]. Wkład składowych w całkowitą energię oddziaływania dla liniowego dimeru wody przedstawiono na **Rys. 1.5.1**.



**Rys. 1.5.1.** Wkład poszczególnych energii w całkowitą energię wiązania wodorowego liniowego dimeru wody [2].

Supermolekularna metoda Morokumy i Kitaury w pierwotnej wersji zawierała pewien element nie mający sensu fizycznego, związany z niezrównoważeniem baz funkcyjnych monomeru i dimeru, była więc obciążona błędem superpozycji bazy. Z biegiem lat model ten poddawano modyfikacjom, wprowadzając konieczne poprawki. Mimo tego autorom udało się przebadать sporą liczbę układów związanych wodorowo i uzyskać cenne informacje, poszerzające wiedzę o oddziaływaniach międzycząsteczkowych [31-37].

## 1.6. Wpływ wiązania wodorowego na właściwości fizykochemiczne związków chemicznych. Efekty zastąpienia protonów deuteronami w mostkach wodorowych [6,7,9,19,46-53]

Właściwości fizykochemiczne substancji zależą od jej struktury wewnętrznej, rola wiązania wodorowego jest więc szczególnie istotna w fazach skondensowanych. Wiązanie



wodorowe ze względu na swe specyficzne własności – stechiometryczność, selektywność, kierunkowość i kooperatywność – decyduje o organizacji molekuł w sieci krystalicznej, oraz w pewnym stopniu w stanie ciekłym. Stechiometryczność związana jest z obecnością określonych grup donorowych i akceptorowych protonu w molekule, a kierunkowość z ich przestrzennym ułożeniem. Kooperatywność przyczynia się do tworzenia przez sieć mostków wodorowych periodycznych struktur jedno-, dwu- i trójwymiarowych.

W wyniku utworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych wzrastają zazwyczaj wartości temperatury wrzenia, temperatury topnienia, entalpii i entropii parowania, momentu dipolowego, przenikalności elektrycznej i lepkości.

Zwiększenie entalpii parowania i podwyższenie temperatury parowania wynika z faktu, że energia cieplna zostaje zużyta do przezwyciężenia stosunkowo dużych sił międzycząsteczkowych i wyzwolenia swobody ruchu obrotowego. Tłumaczy to podwyższoną entropię parowania substancji w temperaturze wrzenia w porównaniu z cieczami nie posiadającymi zasocjowanych cząsteczek. Podwyższenie temperatury topnienia zwykle nie jest tak wyraźne jak podwyższenie temperatury wrzenia, ponieważ przejście ciała krystalicznego w stan ciekły wymaga zerwania jedynie części istniejących wiązań, natomiast przeprowadzenie cieczy w gaz monomeryczny związane jest ze zerwaniem wszystkich mostków.

Powstawanie wiązania  $X-H\cdots Y$  skorelowane jest z wytworzeniem momentu dipolowego skierowanego od atomu Y do wiązania  $X-H$ . Wielkość momentu dipolowego wzrasta wraz z zwiększaniem się właściwości kwasowo-zasadowych oddziałujących ze sobą molekuł. W fazach skondensowanych intermolekularne wiązania wodorowe, uwarunkowane orientacją dipoli elektrycznych, powodują wzrost przenikalności elektrycznej, głównie w przypadku liniowo połączonych molekuł.

W stanie ciekłym cząsteczki łącząc się poprzez wiązania wodorowe prowadzą do usieciowienia cieczy i wyraźnego zwiększenia lepkości. Jest ono szczególnie zauważalne, gdy związki chemiczne posiadają kilka grup OH, tak jak gliceryna, kwas siarkowy lub kwas fosforowy.

Ciekawe zjawiska obserwuje się przy zastąpieniu w wiązaniu wodorowym atomu wodoru deuterem. Izotopy tego samego pierwiastka różnią się właściwościami zależnymi od masy atomowej, które są związane z ruchem atomów i cząsteczek, może to być na przykład szybkość dyfuzji, szybkość parowania lub energia drgań atomów w cząsteczce. Różnice we właściwościach izotopów wodoru zaznaczają się wyraźniej niż w przypadku izotopów pozostałych pierwiastków, przejście od protu do deuteru oznacza wzrost masy jądra



atomowego o 100%. Czysty deuter odznacza się nieco większą temperaturą topnienia, wrzenia i ciepłem topnienia, oraz gorszą przewodnością cieplną niż zwykły wodór. Zmiana masy izotopów przy zachowaniu ładunków, czyli liczby protonów, powoduje przesunięcie poziomów oscylacji. Energia punktu zerowego, inaczej mówiąc energia drgań atomów w temperaturze bliskiej 0 K, wyraźnie maleje w szeregu:  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$  (**Tabela 1.6.1**) [9].

**Tabela 1.6.1.** Właściwości fizykochemiczne izotopów wodoru [9].

Izotop	prot	deuter	tryt
masa atomowa [u]	1,007825	2,014102	3,016049
temperatura topnienia $X_2$ [K]	13,957	18,73	20,62
temperatura wrzenia $X_2$ [K]	20,39	23,67	25,04
ciepło topnienia [ $J \cdot mol^{-1}$ ]	117	197	250
ciepło dysocjacji $X_2$ [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]	435,88	443,35	446,9
energia punktu zerowego [ $kJ \cdot mol^{-1}$ ]	25,9	18,5	15,1
spin jądra atomowego	1/2	1	1/2

Wymiana izotopowa H/D wpływa także na geometrię układu związanego wodorowo. Jeżeli wodór w wiązaniu wodorowym zastąpi się deuterem ulega ono najczęściej wydłużeniu, zjawisko to nazywa się *efektem Ubbelohde'a* [1,7,48,49]. Po rozcieńczeniu izotopowym H/D, które nie zmienia symetrii sieci krystalicznej, maksymalne wydłużenie, rzędu 0,03 Å, występuje dla mostków typu O–H...O o długości mieszczącej się w zakresie 2,5-2,6 Å [7,51]. Istnieją jednak tak wyjątkowe związki, jak  $HCrO_2$  czy  $HCrO_2$ , dla których  $\Delta R_{OO}$  mieści się w granicach 0,06-0,1 Å [52]. W niektórych asocjatach molekularnych zawierających słabe wiązania obserwuje się *odwrócony efekt Ubbelohde'a*. Przykładowo wiązanie wodorowe C–H... $\pi$  obecne w układzie  $C_6H_6-HCF_3$  po zdeuterowaniu ulega skróceniu o 0.0044 Å [50].

Badania spektroskopowe izotopowo rozcieńczonych deuterem kryształów molekularnych pozwoliły odkryć niezwykle ważne dla układów biologicznych zjawisko „*samoorganizacji izotopowej H/D*”, które polega na nielosowym rozkładzie protonów i deuterionów w asocjatach mostków wodorowych [53]. Więcej szczegółów dotyczących tego odkrycia zostanie przedstawionych w dalszej części niniejszej pracy.

Dane przedstawione w **Tabeli 1.6.2** dowodzą, że różnice pomiędzy właściwościami fizycznymi wody zwykłej i wody ciężkiej są nieznaczne. Tlenek deuteru wrze i krzepnie w temperaturach nieco wyższych niż ma to miejsce w przypadku tlenku wodoru, z kolei wartość względnej przenikalności elektrycznej  $D_2O$  jest nieznacznie zmniejszona, co oznacza,

że stanowi środowisko, w którym dysocjacja elektrolityczna zachodzi w mniejszym stopniu. Stwierdzenie to potwierdza wartość iloczynu jonowego, także nieco zmniejszona w porównaniu z wartością iloczynu jonowego  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabela 1.6.2.** Właściwości fizykochemiczne  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  i  $\text{T}_2\text{O}$  [9].

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{T}_2\text{O}$
temperatura topnienia [K]	273,15	276,97	277,44
temperatura wrzenia [K]	373,15	374,57	374,66
gęstość w temp. 298 K [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	0,99701	1,1044	1,2138
ciepło parowania [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	40,66	41,67	
iloczyn jonowy (298 K)	$1\cdot 10^{-14}$	$0,16\cdot 10^{-14}$	
względna przenikalność elektryczna	81,5	80,7	

### 1.7. Wodorowo związane kryształy molekularne [39-45]

Cechą wyróżniającą ciała krystaliczne jest ich uporządkowana budowa, polegająca na periodycznym powtarzaniu się w przestrzeni atomów, jonów czy cząsteczek. Struktury krystaliczne, w których można wyodrębnić cząsteczki, nazywa się **kryształami molekularnymi** lub **cząsteczkowymi**. Ciała o strukturze molekularnej charakteryzują się niskimi temperaturami topnienia lub rozkładu, dużymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej, złym przewodnictwem elektrycznym i niewielką wytrzymałością mechaniczną [45]. Oddziaływania pomiędzy elementami strukturalnymi sieci kryształów molekularnych dzieli się na dwie kategorie: oddziaływania uniwersalne, występujące w każdym układzie krystalicznym, oraz oddziaływania specyficzne, obecne pomiędzy cząsteczkami o określonej budowie i właściwościach chemicznych.

Źródłem sił uniwersalnych (sił van der Waalsa) są oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy ładunkami (jonami) i trwałymi multipolami elektrycznymi (cząsteczkami), oraz siły elektrodynamiczne między indukowanymi dipolami. Opis oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach za pomocą potencjału został zaprezentowany przez Kitajgorodskiego i prawie jednocześnie przez Williamsa [39]. W omawianym podejściu autorzy zastąpili oddziaływanie cząsteczka-cząsteczka przez sumę oddziaływań atom-atom, przy czym zakładano, że atomy te nie są połączone wiązaniem chemicznym, lecz należą do dwóch odrębnych cząsteczek [39]. Energia takich oddziaływań składa się z dwóch składowych: pierwsza z nich dotyczy energii przyciągania pary atomów, która jest efektem

oddziaływań multipol-multipol oraz tak zwanych londonowskich sił dyspersyjnych; druga składowa odpowiada energii odpychania, wynikającej z nakładania się powłok elektronowych sąsiadujących ze sobą atomów. Potencjał oddziaływania dwóch atomów  $i$  i  $j$ , odległych o  $r_{ij}$ , przedstawia wyrażenie [39,42]:

$$U(r_{ij}) = -Ar_{ij}^{-6} + Be^{-\alpha r_{ij}} \quad (1.7.1)$$

gdzie:

$A, B, \alpha$  – stałe potencjału, najczęściej dobierane empirycznie dla określonej pary atomów.

Kitajgorodski zaznaczył również, że kryształy molekularne zbudowane są zgodnie z zasadą najgęstszego ułożenia cząsteczek, „występ” określonej molekuly wchodzi do „wnęka” cząsteczek sąsiednich. W ten sposób otrzymuje się dla danej komórki elementarnej gęste ułożenie cząsteczek z możliwie najmniejszymi obszarami wolnymi. Wspomniany wcześniej model dawał dobre wyniki dla kryształów węglowodorów, ale zawodził, gdy w cząsteczce pojawiły się takie atomy jak tlen czy azot.

Badania dynamiki sieci kryształów molekularny doprowadziły do wniosku, że oddziaływania międzycząsteczkowe, przynajmniej w niektórych kryształach, nie mają wyłącznie charakteru sił van der Waalsa. Obecnie wiadomo, że wiązanie wodorowe jest najbardziej znaczącym oddziaływaniem mającym wpływ na rozmieszczenie cząsteczek w kryształach, ich konformacje, a nawet parametry geometryczne, takie jak kąty i długości wiązań. Symetria cząsteczek organicznych jest zazwyczaj znacznie niższa niż symetria jonów lub atomów tworzących sieć kryształów nieorganicznych. Symetria kryształów molekularnych również nie jest wysoka, większość z nich należy do układu jedno- lub trójskośnego, a kryształy należące do układu regularnego są rzadkością [39]. Dzięki temu ich badania eksperymentalne stają się bardziej interesujące, aczkolwiek interpretacja strukturalna jest dosyć złożona. Molekuły w kryształach łącząc się poprzez wiązania wodorowe, tworzą charakterystyczne połączenia łańcuchowe lub cykliczne. W układach tych istnieją silnie kierunkowe oddziaływania, przez co przestaje obowiązywać zasada najgęstszego upakowania, prawdziwa dla kryształów, w których dominują tylko siły van der Waalsa [41]. Wielkość deformacji cząsteczki spowodowaną wpływem pola krystalicznego można wyjaśnić porównując struktury cząsteczki w fazie gazowej i krystalicznej, oraz rozpatrując geometrię krystalicznie niezależnych cząsteczek lub strukturę cząsteczki, której symetria w kryształach jest niższa niż symetria cząsteczki swobodnej. Można też porównać cząsteczki różnych odmian polimorficznych.

Energię potencjalną izolowanej molekuly wyraża się parametrami, które opisują przesunięcia atomów z ich położeń równowagowych. Sytuacja komplikuje się, gdy molekula umieszczona jest w kryształ, w wyrażeniu na energię potencjalną należy uwzględnić człony dotyczące wpływu otoczenia krystalicznego i oddziaływań międzymolekularnych. W przybliżeniu harmonicznym energie potencjalną drgań kryształu przedstawia się za pomocą następującego wzoru [40]:

$$U = \sum_j (U_j^0 + U_j') + \sum_j \sum_i U_{ij}'' + U_L + U_{Lj}''' \quad (1.7.2)$$

gdzie:

$U_j^0$  – energia potencjalna  $j$ -tej molekuly izolowanej,

$U_j'$  – zaburzenie energii potencjalnej  $j$ -tej molekuly przez otoczenie krystaliczne,

$U_{ij}''$  – energia potencjalna oddziaływań między drganiami wewnętrznymi  $i$ -tej i  $j$ -tej molekuly,

$U_L$  – energia drgań sieci krystalicznej, dotyczy zmian środków ciężkości oraz wzajemnej orientacji cząsteczek,

$U_{Lj}'''$  – energia potencjalna oddziaływań między drganiami sieci krystalicznej i drganiami wewnętrznymi molekuly.

Sieć krystaliczna w swojej równowagowej konfiguracji wpływa na cząsteczkę, która jest jej elementem strukturalnym, energia potencjalna takiej molekuly nie jest równa energii w stanie izolowanym, opisywane zmiany nazywa się *efektami statycznymi*. *Efekty statyczne* przyczyniają się do przesunięcia pasm widm w podczerwieni oraz zmodyfikowania reguł wyboru, czyli do uaktywnienia zabronionych i rozszczepienia zdegenerowanych drgań (*rozszczepienia statycznego*). Istotny jest również fakt, że symetria cząsteczki w kryształ jest zazwyczaj znacznie niższa niż symetria cząsteczki swobodnej. Halford zauważył następującą prawidłowość: cząsteczki znajdujące się w komórce prymitywnej odpowiada symetria właściwa grupie punktowej zajmowanego przez nią węzła sieci krystalicznej, to znaczy tak zwana *symetria lokalna* lub *miejscowa* [40,43,44].

*Efekty dynamiczne* pola krystalicznego wynikają z oddziaływań pomiędzy drganiami wewnętrznymi molekuł. *Rozszczepienie Davydowa* (inaczej *rozszczepienie korelacyjne* lub *dynamiczne*) pojawia się w widmie, jeśli w danej komórce elementarnej obecne są nierównoważne translacyjnie cząsteczki, powiązane między sobą elementami symetrii. Oddziaływania pomiędzy tymi cząsteczkami w stanach wibracyjnie wzbudzonych powodują rozszczepienie pasma na tyle składowych, ile jest nierównoważnych molekuł.

W kryształach molekularnych wektory wibracyjnych momentów przejść mają ściśle określony w przestrzeni kierunek, wyznaczony przez symetrię kryształu i związany z jego strukturą molekularną. Orientacja tych wektorów może być zgodna z osiami symetrii krystalograficznej, głównymi kierunkami krystalograficznymi lub głównymi kierunkami optycznymi. Użycie światła spolaryzowanego liniowo w wyróżnionym kierunku w kryształach pozwala wzbudzić przejścia do wzbudzonych stanów oscylacyjnych protonu. Wektory wibracyjnych momentów przejść drgań normalnych tego samego typu symetrii mają podobną orientację w kryształach. Pasma w spolaryzowanym widmie w podczerwieni związane są więc z przejściami pomiędzy poziomami energetycznymi drgań normalnych tego samego typu symetrii. Zastosowanie promieniowania spolaryzowanego do pomiarów widm w podczerwieni monokrystalicznych próbek nieorganicznych związków chemicznych, umożliwia pozyskanie różnych widm w zależności od kierunku wektora pola elektrycznego  $\vec{E}$ , różniących się kształtem i intensywnością, oraz pozwala na badanie efektów dichroizmu liniowego. Wyznaczony doświadczalnie dichroizm przedstawia się za pomocą wzoru [40]:

$$D_{Y/X} = \frac{A_Y}{A_X} \quad (1.7.3)$$

gdzie:

$A_Y$  i  $A_X$  – intensywności integralne pasm mierzonych dla wzajemnie prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego  $\vec{E}$ .

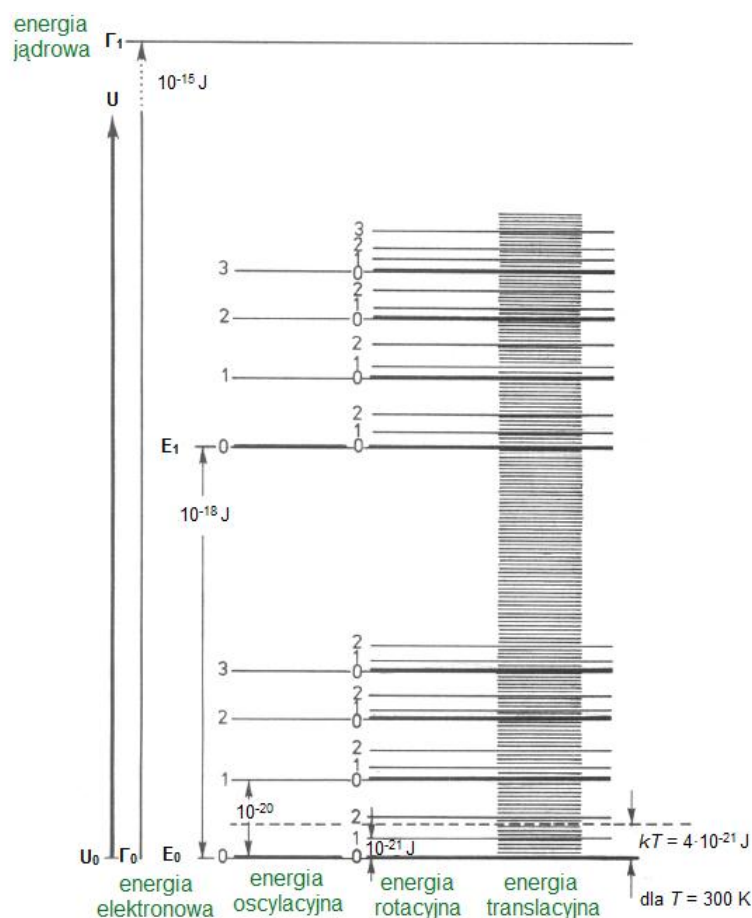
Spektroskopia w świetle spolaryzowanym jest szczególnie cennym narzędziem w badaniu natury wiązań wodorowych, pomiary spolaryzowanych widm w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu pozwalają otrzymać wiele cennych informacji o mechanizmie generowania widm w podczerwieni.

## Rozdział II.

## METODY BADANIA WIĄZAŃ WODOROWYCH

## 2.1. Spektroskopowe metody badania wiązań wodorowych [54-59]

Przedmiotem zainteresowania spektroskopii molekularnej są oddziaływania pomiędzy promieniowaniem elektromagnetycznym a materią, które mogą polegać na pochłonięciu części energii promieniowania, lub emisji promieniowania przez cząsteczki wzbudzone do wyższych stanów energetycznych, oraz na rozpraszaniu padającego promieniowania. Charakter tych oddziaływań określają reguły mechaniki kwantowej. Zmiana stanów energetycznych molekuly oddziałującej z promieniowaniem jest dosyć złożona, gdyż na całkowitą energię cząsteczki składają się człony związane z różnymi formami ruchu. Energia wewnętrzna układu jest sumą energii ruchu translacyjnego, rotacyjnego i oscylacyjnego, oraz energii elektronowej i jądrowej (**Rys. 2.1.1**). Wzbudzenie rotacyjnych poziomów energii



**Rys. 2.1.1.** Schemat skwantowanych poziomów energetycznych [54].

następuje pod wpływem promieniowania z zakresu mikrofal i dalekiej podczerwieni. Przejścia oscylacyjne wzbudzone są przez promieniowanie podczerwone (liczby falowe od około 100 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Pochłanianie promieniowania widzialnego i nadfioletowego jest uwarunkowane przez strukturę elektronową molekuł i jonów, ponieważ przyczynia się do zmiany energii elektronowej.

Oscylacje i rotacje mogą występować jednocześnie, gdy molekula ma swobodę wykonywania obrotów, co jest możliwe w fazie gazowej. Przepuszczając promieniowanie elektromagnetyczne przez próbkę gazową otrzymuje się widmo rotacyjno-oscylacyjne. W fazach skondensowanych cząsteczki znajdują się znacznie bliżej siebie niż w gazach, rotacje molekuł są zahamowane przez oddziaływania międzymolekularne. W widmach składowe rotacyjne pasm rotacyjno-oscylacyjnych ulegają rozmyciu i zanikają, a tym samym wzrasta szerokość pasm oscylacyjnych. Pełna struktura pasm elektronowo-oscylacyjno-rotacyjnych może być zarejestrowana przy użyciu spektrometrów o wysokiej zdolności rozdzielczej, gdy substancja znajduje się w stanie gazowym pod zmniejszonym ciśnieniem. W przypadku cząsteczek w fazie ciekłej lub stałej pasma odpowiadające przejściom elektronowym są bardzo szerokie i rozmyte.

Promieniowanie elektromagnetyczne zostanie zaabsorbowane, jeżeli istnieją dwa stany kwantowe cząsteczki  $\Psi_m$  i  $\Psi_n$ , których różnica energii odpowiada energii  $h\nu$  promieniowania padającego na próbkę. Moment przejścia pomiędzy tymi stanami energetycznymi, oznaczony jako  $R_{nm}$ , określa prawdopodobieństwo absorpcji fotonu dopasowanego do różnicy energii pomiędzy dwoma poziomami. Definiuje się go w następujący sposób [54,57]:

$$R_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m^* Op \Psi_n d\tau \quad (2.1.1)$$

gdzie:

$\Psi_m$  i  $\Psi_n$  – funkcje falowe niższego i wyższego stanu,

$Op$  – operator działający na te funkcje jest różny w zależności od rodzaju spektroskopii, np. w przypadku widm oscylacyjnych jest nim funkcja opisująca zależność momentu dipolowego od współrzędnej całkowania, a współrzędna całkowania to współrzędna normalna drgania, natomiast w widmach Ramana operatorem jest operator polaryzowalności molekuly.

Spektroskopia w podczerwieni z całą pewnością należy do jednej z najważniejszych metod badania wiązań wodorowych. Zaletą tej techniki jest prostota pomiaru, dostępność standardowej aparatury pomiarowej, możliwość wykonywania pomiarów dla próbek we



wszystkich stanach skupienia i w szerokim zakresie temperatur, oraz możliwość użycia światła spolaryzowanego. Równie ważną metodą badania wiązań wodorowych jest spektroskopia Ramana. Zróżnicowanie reguł wyboru spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii ramanowskiej sprawia, że niektóre drgania nie aktywne w podczerwieni pojawiają się w widmie Ramana i na odwrót. Metody te uzupełniają się więc wzajemnie, analiza widm w podczerwieni i Ramana dostarcza cennych informacji o geometrycznej strukturze cząsteczek, siłach wiązań, naturze oddziaływań pomiędzy atomami, oraz o rozkładzie gęstości elektronowej w molekuale, czyli o momentach dipolowych i polaryzowalnościach wiązań. Oddziaływania międzycząsteczkowe przejawiają się w widmach oscylacyjnych w postaci zmian ciągłych.

W tym miejscu należy również wspomnieć o znaczeniu spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR. Energia oddziaływania jądrowego momentu magnetycznego z zewnętrznym polem magnetycznym jest skwantowana i proporcjonalna do indukcji pola magnetycznego. Momenty magnetyczne w polu magnetycznym są zorientowane w kierunkach narzuconych przez reguły kwantowania momentu pędu. Zdegenerowany poziom zerowy zostanie rozszczepiony na  $2I + 1$  poziomów (gdzie  $I$  to spinowy moment pędu). Jeżeli na układ podziała się promieniowaniem, którego fotony  $h\nu$  pasują do różnicy energii poziomów  $\Delta E$ , to fotony te zostaną zaabsorbowane, a pochłonięta energia będzie wykorzystana do zmiany orientacji spinu. Czynnikiem wpływającym na przesunięcie chemiczne jest obecność wiązań wodorowych, jest to szczególnie istotne w przypadku labilnych protonów, czyli protonów połączonych z takimi heteroatomami, jak O, N lub S. Utworzenie mostka wodorowego skorelowane jest z zmniejszeniem gęstości elektronowej w obrębie protonu, co z kolei powoduje zmniejszenie ekranowania protonu (stałe ekranowania są zależne od między- i wewnątrzcząsteczkowych efektów elektronowych) [58]. Sygnały rezonansowe protonu uczestniczącego w wiązaniu wodorowym zostaną przesunięte w kierunku pól magnetycznych o mniejszym natężeniu (większej wartości  $\delta$ ) [55]. Przesunięcie takie zależy głównie od wpływu obecności dipoli i anizotropii wiązań bądź atomów. Spektroskopię  $^1\text{H}$  NMR można również wykorzystać do ustalenia ilości odmiennych chemicznie atomów wodoru w cząsteczce, ponieważ każdy taki atom posiada charakterystyczną dla siebie absorpcję.

W dalszej części prezentowanej pracy doktorskiej zostanie bliżej przedstawiona spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia Ramana z uwagi na to, że to te techniki były wykorzystywane w badaniach doświadczalnych i pozwoliły uzyskać szereg nowych informacji o asocjatach wiązań wodorowych.



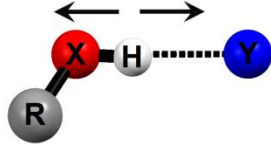
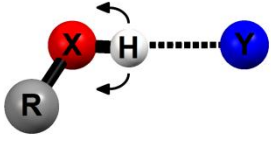
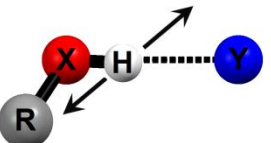
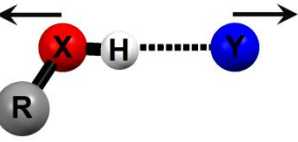
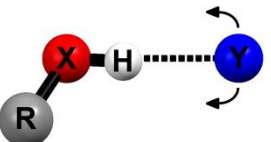
## 2.2. Spektroskopia w podczerwieni [2,7,6,20,54-56]

Zakres promieniowania podczerwonego dzieli się na trzy różne obszary: podczerwień bliską ( $10000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ), podczerwień średnią ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ), oraz podczerwień daleką ( $200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ) [2]. Najbardziej użytecznym obszarem jest podczerwień średnia, zwana inaczej podczerwinią właściwą, gdyż z tym zakresem związana jest większość przejść podstawowych, które odpowiadają drganiom charakterystycznym grup funkcyjnych cząsteczek organicznych i jonów nieorganicznych. Do opisu oscylacji atomów stosuje się różne modele, najprostszym z nich jest model oscylatora harmonicznego, jednak takie przedstawienie ruchu drgającego jest bardzo niedokładnym przybliżeniem rzeczywistego zjawiska. W modelu oscylatora harmonicznego cząsteczka nie może ulec dysocjacji, a więc nie może nastąpić rozerwanie wiązania chemicznego. Natomiast w rzeczywistym oscylatorze molekularnym siła działająca na poruszające się atomy nie zwiększa się proporcjonalnie do wychylenia, a tym samym nie spełnia prawa Hooke'a [54,56]. Anharmoniczność oscylatora uzewnętrznia się w tym, że w miarę przechodzenia na wyższe poziomy energii stała siłowa i częstość maleje, aż do momentu dysocjacji. Rezultatem anharmoniczności oscylatora jest rozszerzenie kwantowej reguły wyboru. Otóż dozwolone są nie tylko przejścia pomiędzy sąsiednimi poziomami, ale wzrasta prawdopodobieństwo przejść, w których kwantowa liczba oscylacji zmienia się o 2, 3, 4 itd. W molekułach wieloatomowych oprócz przejść dających tony podstawowe i nadtony, mogą pojawić się przejścia złożone między poziomami dwóch lub więcej oscylatorów. Prawdopodobieństwo pojawienia się tonów podstawowych jest proporcjonalne do kwadratu pochodnej momentu dipolowego względem współrzędnej normalnej drgania, sytuacja taka ma miejsce zarówno w cząsteczkach dwuatomowych jak i w wieloatomowych. Jeżeli więc w czasie drgania moment dipolowy nie zmienia się to takie drganie jest nieaktywne w podczerwieni [54,56].

Utworzenie wiązania wodorowego powoduje powstawanie wyraźnych i znaczących zmian w całym zakresie widma w podczerwieni w stosunku do widm substancji wyjściowych. Drgania normalne są najważniejszym rodzajem drgań układów związanych wodorowo, gdyż to dzięki nim powstają charakterystyczne pasma w widmach w podczerwieni. Każde drganie normalne opisuje jednoczesny ruch wszystkich atomów w cząsteczce bez zmiany położenia środka masy, który odbywa się z jednakową częstością i zgodnie w fazie.

Do tej pory najwszechstronniej opisano pasmo protonowych drgań rozciągających z uwagi na to, że ulega ono największym zmianom pod wpływem wiązania wodorowego i jest

położone w najdogodniejszym obszarze widma. Typy drgań normalnych atomów w wiązaniu wodorowym wraz z ich symbolami i częstotliwościami przedstawiono na **Rys. 2.2.1**.

	Nazwa drgania	Symbol	Częstości (cm <sup>-1</sup> )
	protonowe rozciągające	$\nu_{X-H}$	3700-1700
	protonowe zginające w płaszczyźnie	$\delta_{X-H}$	1800-1700
	protonowe zginające poza płaszczyzną	$\gamma_{X-H...Y}$	900-400
	rozciągające mostek wodorowy	$\nu_{X...Y}$	6000-50
	zginające mostek wodorowy	$\delta_{X...Y}$	<50

**Rys. 2.2.1.** Drgania normalne mostka wodorowego [2,6,20].

Zmiany parametrów pasma oscylacyjnego są powszechnie przyjmowane jako **kryterium istnienia wiązania wodorowego**, zalicza się do nich [2,7,20,54,55]:

- Przesunięcie pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy protonodonorowej X-H w kierunku mniejszych liczb falowych, rzędu od kilku do ponad tysiąca cm<sup>-1</sup>. Tak znaczne przesunięcie częstości pasma podyktowane jest wydłużeniem i osłabieniem wiązania X-H, które po utworzeniu mostka wodorowego zaburzone jest przez grupę protonoakceptorową (zmniejsza się stała siłowa wiązania X-H).
- Wzrost molowej intensywności pasma protonowych drgań rozciągających o rząd lub dwa rzędy wielkości. Fakt ten związany jest ze zmianami wypadkowego momentu dipolowego podczas drgania  $\nu_{X-H}$  po powstaniu mostka wodorowego.

- Wielokrotne zwiększenie szerokości połówkowej pasma X–H od kilkunastu  $\text{cm}^{-1}$  do kilkuset  $\text{cm}^{-1}$ . Istnieje wiele przyczyn poszerzenia pasma  $\nu_{\text{X-H}}$ , jedną z nich jest anharmoniczność drgań rozciągających X–H, tym większa im silniejszy jest mostek wodorowy, oraz polaryzowalność wiązania wodorowego wynikająca z łatwości przemieszczania protonu. Według teorii, którą opracował Sheppard, położenie pasm jest określone przez średnią długość wiązania  $R(\text{X} \cdots \text{Y})$ , a poszerzenie przez zmianę długości wiązania  $\Delta R(\text{X} \cdots \text{Y})$ .
- Pojawienie się struktury subtelnej pasma  $\nu_{\text{X-H}}$ , co może być wynikiem istnienia dwóch minimów na krzywej energii potencjalnej i tunelowania protonu.

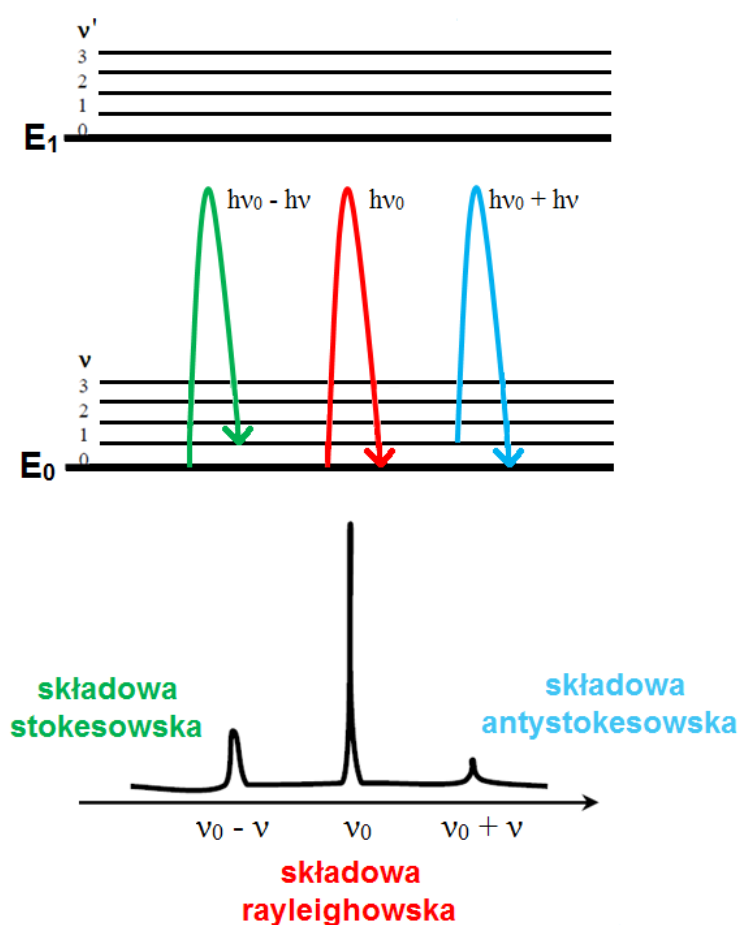
Dodatkowo można jeszcze wyszczególnić następujące zmiany w widmach w podczerwieni spowodowane obecnością wiązań wodorowych [20,55]:

- Pasma odpowiadające drganiom deformacyjnym  $\delta_{\text{X-H}}$  i  $\gamma_{\text{X-Y}}$  ulegają przesunięciu w kierunku większych liczb falowych, natomiast ich integralna intensywność praktycznie nie ulega zmianie.
- Częstość drgań rozciągających grupy akceptorowej również się obniża, ale nie w tak znacznym stopniu jak częstość drgań grupy protonodonorowej.

Oznaką tworzenia się międzymolekularnych wiązań wodorowych są zmiany w widmie w obszarze pasm drgań rozciągających grupy X–H przy zmianie stężenia badanego roztworu w niepolarnym rozpuszczalniku (np. w *n*-heksanie, cykloheksanie, *n*-heptanie,  $\text{CCl}_4$ ). Podczas rozcieńczania wiązania wodorowe ulegają rozrywaniu, a równowaga przesuwa się w kierunku monomerów, przez co pasma grup związanych międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym zanikają. Na przykład w widmach alkoholi i fenoli w fazie gazowej lub w bardzo rozcieńczonych roztworach substancji w rozpuszczalnikach nieaktywnych, niezasocjowanej grupie wodorotlenowej odpowiada pasmo drgań rozciągających w zakresie  $3670\text{--}3580\text{ cm}^{-1}$ . W miarę wzrostu stężenia roztworu powstaje coraz to więcej dimerów i poliasocjatów wiązań wodorowych, a w widmie pojawiają się w rejonie  $3550\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$  wąskie pasma odpowiadające dimerom, i szerokie pasma poliasocjatów w zakresie  $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ . Z kolei położenie pasm absorpcyjnych grup związanych wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym nie zmienia się ani przy zmianie rozpuszczalnika, ani przy zmianie stężenia badanej substancji [54,55].

### 2.3. Spektroskopia Ramana [9,54,57,60]

W spektroskopii Ramana przepuszczając przez próbkę ściśle monochromatyczne promieniowanie rejestruje się widmo, które jest zależnością intensywności rozproszonego promieniowania od częstości. Składowa elektryczna promieniowania elektromagnetycznego indukuje w molekułe moment dipolowy, który zależny jest od polaryzowalności molekuly. Z elektrodynamiki wiadomo, że każdy drgający dipol staje się źródłem promieniowania wysyłanego we wszystkich kierunkach przestrzeni o intensywności proporcjonalnej do kwadratu jego amplitudy i do czwartej potęgi częstości jego drgania. Gdy promieniowanie rozproszone ma taką samą częstość jak promieniowanie padające, wówczas mamy do czynienia z klasycznym *rozproszeniem rayleighowskim*. Foton  $h\nu_0$  nie pasuje do różnicy energii pomiędzy dwoma stanami i molekula po oddziaływaniu z promieniowaniem powraca na ten sam poziom oscylacyjny. Może się jednak zdarzyć, że cząsteczka po oddziaływaniu



**Rys. 2.3.1.** Przejścia ramanowskie pomiędzy poziomami oscylacyjnymi dwuatomowej molekuly i odpowiadające im widmo Ramana.

z promieniowaniem przeniesie się na wyższy poziom energetyczny, a rozproszony foton jest zmniejszony o różnicę energii poziomów  $h\nu$ . W widmie pojawia się ***pasmo stokesowskie*** oddalone od ***pasma rayleighowskiego*** o częstość oscylacji  $\nu$ . Wielce prawdopodobne jest również, że oddziaływanie z promieniowaniem przeniesie cząsteczkę, która znajduje się na wzbudzonym poziomie oscylacyjnym na poziom zerowy, a rozproszony foton będzie zwiększony o różnicę energii poziomów oscylacyjnych  $h\nu$ . ***Pasmo antystokesowskie*** oddalone jest w widmie od ***pasma rayleighowskiego*** o częstość oscylacji  $\nu$ , ale w przeciwnym kierunku niż ***pasmo stokesowskie***. W widmie ramanowskim istnieje wyraźna różnica między intensywnościami tych trzech składowych. Na wzbudzonym poziomie przebywa znacznie mniej molekuł niż na poziomie podstawowym, przejścia ***antystokesowskie*** są więc znacznie rzadsze niż ***stokesowskie***. ***Pasma stokesowskie*** są około  $10^3$  razy słabsze od ***pasma rayleighowskiego*** [54,57].

Reguła wyboru w spektroskopii Ramana zakłada, że w widmie pojawiają się pasma pochodzące od tych drgań normalnych, w czasie których zmienia się przynajmniej jedna składowa tensora polaryzowalności. Gdy pochodna polaryzowalności względem współrzędnej normalnej równa się zeru, wówczas w widmie zauważa się jedynie ***pasmo rayleighowskie***. Z tak zróżnicowanymi regułami wyboru spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia ramanowska wzajemnie się uzupełniają w badaniach strukturalnych cząsteczek. Intensywność pasm w podczerwieni jest duża, kiedy molekula ma wiązania silnie spolaryzowane, odwrotnie niż w widmie Ramana. Wprowadzono tak zwane ***spektroskopowe kryterium polarności wiązań*** [54], według którego, jeśli intensywność pasma w podczerwieni rośnie, a w widmie Ramana maleje, to dane wiązanie chemiczne w cząsteczce staje się bardziej spolaryzowane. Jeżeli sytuacja jest natomiast odwrotna, oznacza to wzrost kowalencyjności wiązania. Powyższa zależność nie zawsze jest prawdziwa, gdyż intensywność składowych ramanowskich w widmie nie zależy tylko i wyłącznie od polarności wiązań, ale także od hybrydyzacji, od przestrzennego rozkładu gęstości elektronowej. W przypadku molekuly, która posiada środek symetrii, drgania aktywne w widmie Ramana są zabronione w podczerwieni, i odwrotnie, jeżeli jednak molekula ma niską symetrię drgania stają się aktywne w obu widmach, ale mają zazwyczaj różną intensywność.

Polaryzowalność, czyli zdolność przemieszczania się elektronów względem jąder w polu elektrycznym jest tym większa, im słabiej są związane z atomem elektrony walencyjne. Siły międzycząsteczkowe, między innymi wiązanie wodorowe, zmieniają rozmieszczenie elektronów w oddziałujących ze sobą cząsteczkach oraz stałe siłowe

zaangażowanych w oddziaływanie wiązań. Po utworzeniu mostka wodorowego zwiększa się polarność wiązania donorowego X–H, a zmiana polaryzowalności podczas protonowego drgania rozciągającego nie jest duża, stąd pasma  $\nu_{X-H}$  nie mają w widmach ramanowskich dużej intensywności. Silne pasma rozproszenia ramanowskiego uzyskuje się dla grup niepolarnych, takich jak:  $C\equiv C$ ,  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $S-S$ ,  $C-S$  [57]. Metoda ta jest niezwykle użyteczna do identyfikacji pasm pochodzących od drgań rozciągających C–H, co umożliwia łatwiejszą interpretację struktury subtelnej pasm  $\nu_{X-H}$  w widmach w podczerwieni.

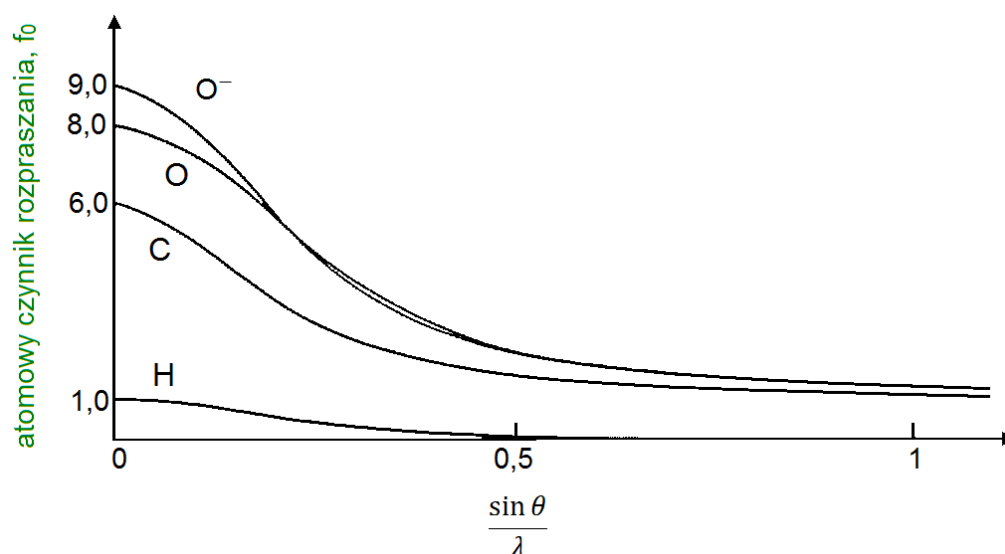
Niewątpliwą zaletą spektroskopii Ramana jest możliwość badania próbek w stanie stałym, ciekłym i gazowym. Zasadniczym warunkiem uzyskania dobrego widma Ramana jest to, aby substancja była jednorodna optycznie i pozbawiona zanieczyszczeń wykazujących fluorescencję. Pozytywnym aspektem badania próbek tą techniką jest także prostsze w interpretacji widmo niż w podczerwieni, występują w nim prawie wyłącznie pasma tonów podstawowych, a pasma nadtonów i tonów złożonych mają intensywność 100-1000 razy mniejszą [54].

#### 2.4. Rentgenowska analiza strukturalna [45,58,61-65]

Metoda rentgenowskiej analizy strukturalnej umożliwia pełne poznanie struktury krystalicznej danego związku chemicznego. Pod działaniem padającego na krystaliczną próbkę promieniowania rentgenowskiego elektrony stają się źródłem koherentnego promieniowania rozproszonego. Promieniowanie to będzie rozchodzić się we wszystkich kierunkach i może ulegać interferencji, wzmacnianie interferencyjne odbywa się w tych kierunkach, w których fale są zgodne w fazie, w innych może nastąpić osłabienie bądź całkowite wygaszenie. Kąt pomiędzy wiązką padającą i ugiętą (kąt ugięcia) zależy od rozmiarów komórki elementarnej i jej kształtu, z kolei na natężenie wiązki ugiętej wpływa liczba, rodzaj i rozmieszczenie atomów wewnątrz komórki. Podstawą rentgenowskiej analizy strukturalnej jest więc zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na ciałach krystalicznych. Aby uzyskać dane o budowie elementarnej komórki krystalicznej najczęściej stosuje się metody monokrystaliczne, otrzymane rentgenogramy pozwalają wyznaczyć położenie atomów wewnątrz komórki.

Liczba elektronów i ich przestrzenny rozkład w atomie określa zdolność rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez atom jako całość. *Atomowy czynnik rozpraszania*

oznaczający stosunek rozpraszania przez pojedynczy atom do rozpraszania przez elektron, uzależniony jest od liczby atomowej pierwiastka (**Rys. 2.4.1**) [45,65].



**Rys. 2.4.1.** Atomowy czynnik rozpraszania kilku atomów i jonu jako funkcja  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  (gdzie:  $\theta$  – kąt odbłyску,  $\lambda$  – długość fali) [65].

Wkład promieniowania rozproszonego przez dane atomy w kierunkach ugięć, które zdefiniowane są geometrycznym warunkiem Bragga, zależy od ich pozycji w komórce i od *atomowego czynnika rozpraszania*. Obliczenie *czynnika struktury*, czyli zdolności rozpraszania promieniowania w kierunkach Braggowskich przez komórkę elementarną, polega na zsumowaniu amplitud fal spójnych atomów zlokalizowanych w tejże komórce. Wartość *atomowego czynnika rozpraszania* jest miarą amplitudy fali rozproszonej przez atom. Natężenie promieniowania jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy fali, a więc natężenie wiązki ugiętej będzie proporcjonalne do kwadratu *czynnika struktury*. Metoda rentgenografii strukturalnej określa położenia środka rozkładu gęstości elektronowej, które mogą się znacznie różnić od położenia jąder atomów lekkich o łatwo deformowalnych powłokach elektronowych [61]. Ze względu na małą gęstość elektronową atomy wodoru słabo rozpraszają promieniowanie rentgenowskie [63]. Obecność mostka wodorowego może być potwierdzona, jeżeli odległość  $X \cdots Y$  jest mniejsza od sumy promieni van der Waalsa. W strukturach średnio- i niskorozdzielczych można w łatwy sposób przewidzieć teoretyczną lokalizację wodoru, dlatego atomy te dodawane są w modelu w procesie udokładniania jako jego uzupełnienie [64]. Do wyznaczenia współrzędnych atomowych wodoru stosuje się tzw. *riding model*, współrzędne te są wyliczane na podstawie położenia atomu głównego,



nazywanego też atomem macierzystym [62-64]. Uzyskane z pomiarów rentgenowskich lub z bazy **Cambridge Crystallographic Data Centre** dane krystalograficzne ułatwiają analizę widm w podczerwieni monokryształów zawierających wiązania wodorowe.

## 2.5. Teorie jakościowe widm w podczerwieni wiązania wodorowego [16,66-74]

Obecność wiązań wodorowych w układzie molekularnym wywołuje wyraźne zmiany jego własności spektroskopowych. Szczególnie charakterystyczne zmiany w widmie w podczerwieni zauważa się w zakresie pasm protonowych drgań rozciągających, ulegają one przesunięciu w kierunku niższych częstości, zwiększa się ich integralna intensywność i szerokość połówkowa, oraz pojawia się skomplikowana struktura subtelna. W celu wyjaśnienia tych obserwacji już od lat trzydziestych ubiegłego wieku zaczęto opracowywać modele teoretyczne, które w jakościowy sposób tłumaczyły powstawanie widm w podczerwieni wiązania wodorowego. Niektóre z tych ujęć teoretycznych spotkały się z większym zainteresowaniem, zalicza się do nich:

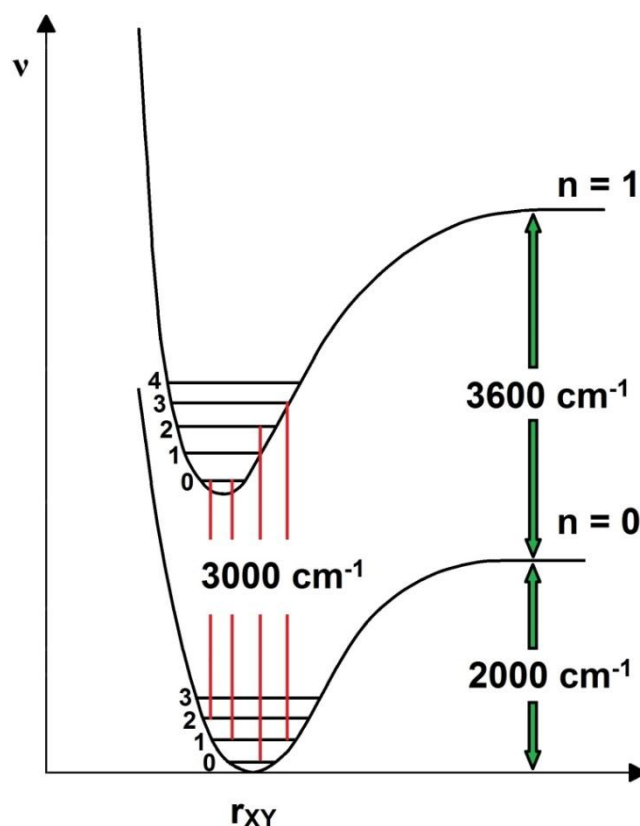
- fluktuacyjna teoria Badgera i Bauera [66,67,69-71],
- teoria Stepanova [16,68,70],
- teoria modulacji częstości Batueva [69-71],
- teoria Bratoża i Hadżiego [69,70,72],
- teoria podwójnego minimum [69,70,73,74].

Podstawowym założeniem opracowanej w 1937 roku fluktuacyjnej teorii Badgera i Bauera [66,67,69-71] było anharmoniczne sprzężenie pomiędzy wysokoenergetycznym protonowym drganiem rozciągającym  $X-H$  a wolniejszym drganiem rozciągającym cały mostek wodorowy  $X\cdots Y$ , tłumaczy to dlaczego powstałe pasmo  $\nu_{X-H}$  jest szerokie i składa się z szeregu pasm kombinacyjnych, oraz wykazuje silną zależność temperaturową. Batuev w swojej teorii modulacji częstości [69-71] zaproponował, że pasmo wiązania wodorowego powinno składać się z ciągu tonów kombinacyjnych o częstościach  $\nu_{X-H} \pm n\nu_{X\cdots Y}$ .

Koncepcja kwantowo-mechanicznego ujęcia teoretycznego zaprezentowanego przez Stepanova [16,68,70] przypomina podstawy teoretyczne widm elektronowo-oscyłacyjnych dwuatomowych cząsteczek, według których przejścia elektronowe w takich molekułach odbywają się tak szybko w porównaniu z oscylacyjnymi ruchami jąder atomowych, że wszystkie odległości międzyjądrowe uznaje się za stałe w czasie przejścia elektronowego (zasada Francka-Condon). W myśl teorii Stepanova szybkie drgania  $\nu_{X-H}$  i wolne  $\nu_{X\cdots Y}$  są ze



Najbardziej prawdopodobne przejścia wibracyjne drgań szybkich na dany poziom oscylacyjny drgań wolnych odbywają się wertykalnie. Natężenie linii przejścia z poziomu niższego na wyższy będzie tym większe, im większa jest wartość całki Francka-Condon, zależnej od nakrywania się funkcji falowych dwóch stanów energetycznych. Stepanov wyjaśniając rozbudowaną strukturę i poszerzenie pasma  $\nu_{X-H}$ , przypisał je efektowi predysocjacyjnemu, polegającemu na bezpromienistym przekazywaniu energii wzbudzenia wiązaniu wodorowemu, które ulega dysocjacji. Opisywana teoria nie tłumaczy efektów izotopowych w widmach w podczerwieni wiązania wodorowego, wedle tego podejścia pasmo  $\nu_{X-D}$  powinno mieć bardziej rozmytą strukturę subtelniejszą niż pasmo  $\nu_{X-H}$ , w rzeczywistości jednak jest ono węższe.



**Rys. 2.5.1.** Schemat poziomów energetycznych według teorii Stepanova [70].

Bratož i Hadži [69,70,72] w swej teorii tłumaczącej strukturę subtelną pasma  $\nu_{X-H}$  i jego poszerzenie podkreślili rolę anharmonizmu drgań, odpowiedzialnego za zaburzenie reguł wyboru dla przejść oscylacyjnych i pojawienie się pasm nadtonowych i kombinacyjnych. Według tego czysto wibracyjnego modelu znaczący wpływ na kształt pasm protonowych drgań rozciągających ma także zjawisko rezonansu Fermiego, które ma miejsce, gdy częstość tonu podstawowego danego oscylatora jest równa bądź prawie równa częstości nadtonu lub tonu złożonego innych oscylatorów, a drgania te mają jednakowy typ symetrii. W widmie zamiast jednego pasma o tej właśnie częstości, występują dwie składowe o częstościach wyższej i niższej. Za rezonans Fermiego odpowiedzialne jest więc anharmoniczne sprzężenie drgań o tej samej symetrii. Teoria Bratoža i Hadżiego zakłada również, że wymiana protonu na deuter w mostkach wodorowych przyczynia się do zmniejszenia anharmonizmu drgań, przez co pasma  $\nu_{X-D}$  są węższe i mają mniej złożoną strukturę niż pasma  $\nu_{X-H}$ .

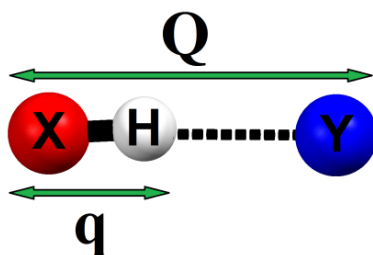
Teoria podwójnego minimum Hadżiego [69,70,73,74] opisuje zjawisko tunelowania protonu przez barierę potencjału, oddzielającą dwa minima energii drgającego w mostku protonu. Autor przewidział jednak zbyt krótki czas przeskoku protonu przez barierę energetyczną, a prawdopodobieństwo przeskoku spada wraz ze wzrostem masy cząsteczki. Takie podejście podlegało krytyce, gdyż nie można było za jego pomocą wyjaśnić złożonej struktury subtelną pasm  $\nu_{X-H}$ , oraz efektów izotopowych w widmach w podczerwieni.

Z biegiem lat prawdziwość scharakteryzowanych wyżej modeli jakościowych była weryfikowana poprzez wyniki badań spektroskopowych, większość z tych koncepcji okazała się nie wystarczająca do interpretacji coraz to nowszych odkryć. Niemniej jednak niektóre założenia modeli jakościowych uznano za słuszne i przeniesiono do opracowywanych w kolejnych latach teorii ilościowych.

## 2.6. Teorie ilościowe widm w podczerwieni wiązania wodorowego [16,69,75-114]

Pierwszym modelem, który umożliwiał ilościową interpretację widm wiązania wodorowego w podczerwieni była opracowana w 1967 roku przez Marechala i Witkowskiego teoria „*silnego sprzężenia*” [75,76]. Wykorzystując teorię „*silnego sprzężenia*” można odtworzyć i przewidzieć strukturę subtelną, szerokość i środek ciężkości pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ . Dodatkowo w ramach tego formalizmu można również rozważać efekty izotopowe, tunelowanie protonu, sprzężenia ekscytonowe i rezonans Fermiego.

Marechal i Witkowski rozpatrywali dwa układy: izolowane wiązanie wodorowe i centrosymetryczny dimer wiązań wodorowych [75,76]. Najprostszy model wiązania wodorowego to trójatomowy układ, w którym zachodzi anharmoniczne sprzężenie pomiędzy dwoma ruchami oscylacyjnymi, szybkim protonowym drganiem rozciągającym i wolnym drganiem rozciągającym całe wiązanie wodorowe. Drganie  $\nu_{X-H}$  opisuje współrzędna normalna  $q$ , natomiast współrzędna  $Q$  dotyczy drgania  $\nu_{X...Y}$ .



**Rys. 2.6.1.** Model pojedynczego, izolowanego wiązania wodorowego.

Hamiltonian dla odseparowanego wiązania wodorowego przedstawia się następującym wyrażeniem:

$$H(q, Q) = T_N + T_H + U(q, Q) = \frac{p^2}{2M} + \frac{p^2}{2m_H} + U(q, Q) \quad (2.6.1)$$

gdzie:

$T_N$  – operator energii kinetycznej jąder atomowych X i Y,

$T_H$  – operator energii kinetycznej protonów,

$U(q, Q)$  – operator energii potencjalnej,

$\frac{p^2}{2M}$  – operator energii kinetycznej jąder,

$\frac{p^2}{2m_H}$  – operator energii kinetycznej elektronów.

Częstość drgania szybkiego  $\nu_{X-H}$  jest o jeden rząd wielkości większa niż częstość drgania  $\nu_{X...Y}$ , a więc możliwa jest adiabatyčna separacja wspomnianych ruchów. Według Marechala i Witkowskiego w przypadku wiązań wodorowych słabych i średniej mocy, słuszne jest zaniedbanie nieadiabatycznych wyrażań w operatorze energii potencjalnej. Pełną funkcję falową hamiltonianu (2.6.1) przedstawia się w postaci iloczynu:

$$\Psi(q, Q) = \Phi(Q)\Psi_n(q, Q) \quad (2.6.2)$$

gdzie:

$\Psi(q, Q)$  – pełna funkcja falowa cząsteczki,

$\Phi(Q)$  – funkcja falowa drgań ciężkich jąder atomowych,

$\Psi_n(q, Q)$  – funkcja elektronowa zależna parametrycznie od położenia ciężkich jąder atomowych X i Y.

Funkcja elektronowa  $\Psi_n(q, Q)$  jest funkcją własną równania:

$$h_1 \Psi_n(q, Q) = \varepsilon_n(Q) \Psi_n(q, Q) \quad (2.6.3)$$

gdzie:

$h_1$  – operator protonowego drgania rozciągającego, zarówno wartości własne jak i funkcje własne tego operatora opisującego drgania rozciągające zależą parametrycznie od  $Q$ ,

$\varepsilon_n(Q)$  – potencjał dla drgania rozciągającego wiązanie wodorowe.

Hamiltonian  $h_1$  opisuje wzór:

$$h_1 = \frac{p^2}{2m_H} + U(q, Q) \quad (2.6.4)$$

Funkcja falowa jąder  $\Phi(Q)$  jest natomiast funkcją własną równania:

$$\left[ \frac{P^2}{2M} + \varepsilon_n(Q) \right] \Phi_n^l(Q) = E_n^l \Phi_n^l(Q) \quad (2.6.5)$$

gdzie:

$n$  – stany energetyczne drgań protonu,

$l$  – poziomy oscylacyjne drgań rozciągających wiązanie wodorowe  $v_{X...Y}$ .

Jeżeli  $\varepsilon_0(Q)$  będzie oznaczać wartość własną hamiltonianu (2.6.4) dla stanu podstawowego protonowego drgania rozciągającego X–H, wówczas we wzbudzonym stanie drgania rozciągającego  $\varepsilon_1(Q) \neq \varepsilon_0(Q)$ . Różnica  $\varepsilon_1(Q) - \varepsilon_0(Q)$  w pierwszym przybliżeniu będzie wynosić:

$$\varepsilon_1(Q) - \varepsilon_0(Q) = r + b_H Q \quad (2.6.6)$$

gdzie:

$r$  – pionowa, czyli wertykalna energia wzbudzenia,

$b_H$  – **parametr dystorsji**, opisuje on zmianę położenia równowagi energii potencjalnej dla drgania rozciągającego cały mostek wodorowy między stanem podstawowym i wzbudzonym drgania rozciągającego X–H.

**Parametr dystorsji** jest jedną z najważniejszych wielkości omawianej teorii „**silnego sprzężenia**”, definiuje go poniższy wzór:

$$b_H = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\hbar}{2M\Omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial \omega}{\partial Q} \right)_0 \quad (2.6.7)$$

gdzie:

$\Omega$  – częstość kątowna drgania rozciągającego wiązanie wodorowe  $\nu_{X...Y}$ ,

$\omega$  – częstość kątowna protonowego drgania rozciągającego  $\nu_{X-H}$ ,

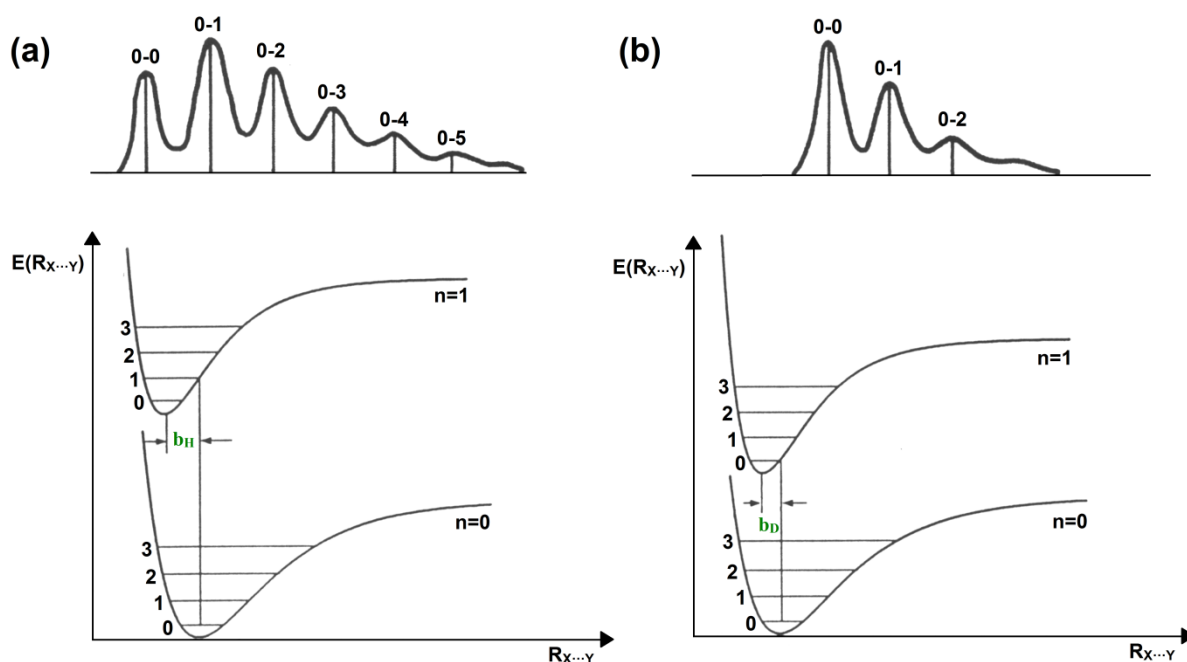
$M$  – masa zredukowana dla drgania  $\nu_{X...Y}$ ,

$Q$  – współrzędna normalna drgania  $\nu_{X...Y}$ .

Wspomniano wcześniej, że teoria „**silnego sprzężenia**” pozwala analizować podstawowe efekty wymiany izotopowej H/D w widmach wiązania wodorowego, między innymi: zwężenie i uboższą strukturę pasma  $\nu_{X-D}$  w porównaniu do pasma protonowego drgania rozciągającego  $\nu_{X-H}$ . Jest to możliwe, gdyż **parametr dystorsji** zależy od masy drgającego w mostku izotopu, wynika to bezpośrednio z poniższej relacji:

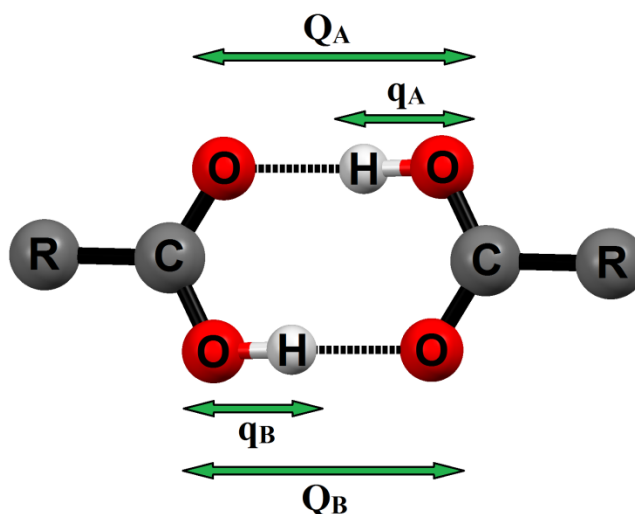
$$b_H = \sqrt{2}b_D \quad (2.6.8)$$

Widma w podczerwieni pojedynczych wiązań wodorowych przypominają swoim rozkładem intensywności widma elektronowo-oscyłacyjne, mierzone w zakresie światła widzialnego i nadfioletowego. Wibracyjna progresja typu Francka-Condon w widmach elektronowo-oscyłacyjnych wynika z przejść z jednego poziomego oscylacyjnego danego stanu elektronowego na kolejne poziome oscylacyjne innego stanu elektronowego. Z kolei wzbudzeniu protonowego drgania rozciągającego będzie towarzyszyć progresja drgania rozciągającego cały mostek wodorowy, tworząc strukturę subtelną tego przejścia oscylacyjnego (**Rys. 2.6.2**). Mechanizm generowania obu widm jest więc dosyć podobny, w spektroskopii elektronowej przyjmuje się sprzężenie pomiędzy szybkimi ruchami elektronowymi a wolnymi ruchami jąder atomowych, natomiast w spektroskopii w podczerwieni uwzględnia się sprzężenie szybkich protonowych drgań rozciągających i wolnych drgań rozciągających cały mostek wodorowy.



**Rys. 2.6.2.** Przejścia pomiędzy podstawowym i wzbudzonym poziomem oscylacyjnym i kształt struktury subtelnej wygenerowanych pasm (a)  $\nu_{X-H}$ , (b)  $\nu_{X-D}$ .

Marechal i Witkowski uwzględniając fakt, że w przyrodzie najczęściej występują zespoły cząsteczek powiązanych mostkami wodorowymi, a wiązania wodorowe w stanie izolowanym są rzadkością, swoje rozważania przeprowadzili także dla centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych (**Rys. 2.6.3**). Taki cykliczny dimer składa się z dwóch równoważnych wiązań wodorowych, które wzajemnie ze sobą oddziałują, protonowe drgania rozciągające oznaczono za pomocą współrzędnych  $q_A$  i  $q_B$ , a wolne drgania rozciągające wiązanie wodorowe opisano przy użyciu współrzędnych  $Q_A$  i  $Q_B$ .



**Rys. 2.6.3.** Model centrosymetrycznego dimeru kwasu karboksylowego.

Pełny hamiltonian dla centrosymetrycznego dimeru wiązań wodorowych jest sumą hamiltonianów pojedynczych mostków wodorowych i operatora uwzględniającego oddziaływanie pomiędzy tymi wiązaniami:

$$H = H_A + H_B + V \quad (2.6.9)$$

gdzie:

$H_A, H_B$  – hamiltoniany pojedynczych wiązań wodorowych w dimerze,

$V$  – operator energii oddziaływania pomiędzy wiązaniami wodorowymi tworzącymi dimer.

Separacja adiabatyczna szybkich drgań  $v_{X-H}$  i wolnych ruchów oscylacyjnych  $v_{X...Y}$  jest możliwa, gdy dimer znajduje się w podstawowym stanie oscylacyjnym drgań protonowych, pełną oscylacyjną funkcję falową dimeru przedstawia się w postaci iloczynu:

$$\Psi_0^n(q, Q) = \Phi_0^A(q_A, Q_A) \Phi_0^B(q_B, Q_B) \chi_0^n(Q_A, Q_B) \quad (2.6.10)$$

gdzie:

$$\chi_0^n(Q_A, Q_B) = \chi_0^A(Q_A) \chi_0^B(Q_B) \quad (2.6.11)$$

Wzbudzenie protonowego drgania rozciągającego w jednej z połówek dimeru, pociąga za sobą przejście drugiego mostka na pierwszy wzbudzony poziom oscylacyjny protonowego drgania rozciągającego. W takich okolicznościach zastosowanie adiabatycznej separacji Borna-Oppenheimera jest nie możliwe, a całkowita funkcja falowa dimeru rozdziela się na część pełnosymetryczną  $\Psi_+^n$  i niepełnosymetryczną  $\Psi_-^n$ :

$$\Psi_{\pm}^n = \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_1^A(q_A, Q_A) \Psi_0^B(q_B, Q_B) \pm R_2 \chi_{1\pm}^n(Q_A, Q_B) \Psi_0^A(q_A, Q_A) \Psi_1^B(q_B, Q_B) \quad (2.6.12)$$

gdzie:

$R_2$  – operator inwersji, funkcje  $\Psi_+^n$  i  $\Psi_-^n$  cechują się względem niego symetrią lub antysymetrią.

Hamiltonian opisujący funkcje  $\chi_{1+}^n$  i  $\chi_{1-}^n$  wyraża się wzorem:

$$H^{\pm} = H_0 + \hbar\Omega(b_H Q_A \pm C_0 R_2) + \hbar\omega_H \quad (2.6.13)$$

gdzie:

$H_0$  – hamiltonian oscylacyjnego stanu podstawowego,

$C_0$  – *całka oddziaływania rezonansowego* w stanie wzbudzonym ruchu protonowego, pomiędzy drganiami protonów zachodzącymi w obu wiązaniami wodorowych dimeru,

$b_H$  – *parametr dystorsji*.

W oparciu o hamiltonian (2.6.13) można obliczyć strukturę subtelną i szerokość pasma  $\nu_{X-H}$ , oraz położenie środka ciężkości widma. W pierwotnej wersji teoria „*silnego sprzężenia*” została opracowana przez Marechala i Witkowskiego do ilościowej analizy widm dimeru kwasu octowego i dimeru kwasu octowego deuterowanego w mostku wodorowym [75,76], autorzy rozpatrywali także widma krystalicznych próbek imidazolu [76]. Prezentowany model fizyczny nie ogranicza się tylko do próbek gazowych, ale łatwo daje się uogólnić i można go zastosować do interpretacji widm kryształów cząsteczkowych, w których występują nie tylko dimery wiązań wodorowych, ale i bardziej złożone asocjaty molekularne.

W następnych latach teoria „*silnego sprzężenia*” była rozwijana i modyfikowana, co pozwoliło poszerzyć jej zakres zastosowania [77-91], znaczący wkład w to miały prace Fischera [77], Hofackera [77], Ratnera [77,82], Witkowskiego [81,86], Wójcika [81,84-88] i Flakusa [90,91].

Kolejnym modelem ilościowym, który mógł wzbudzić zainteresowanie, była zaprezentowana przez Bratoża *teoria stochastyczna* [92,93]. Opracowano ją, aby móc odtworzyć kształt pasma protonowych drgań rozciągających w widmach substancji, które rozpuszczono w inertnych rozpuszczalnikach. Teoria ta zakłada inny kształt struktury subtelnej pasma  $\nu_{X-H}$  dla słabych wiązań wodorowych i wiązań o średniej mocy. Według modelu Bratoża w przypadku słabych mostków wodorowych zachodzi anharmoniczne sprzężenie pomiędzy protonowymi drganiami rozciągającymi i wolnymi ruchami oscylacyjnymi rozciągającymi cały mostek, a powstałe pasmo  $\nu_{X-H}$  ma kształt zniekształconej, asymetrycznej funkcji Gaussa. Za to dla wiązań wodorowych o średniej mocy struktura subtelna pasma  $\nu_{X-H}$  przypomina poszerzoną krzywą Gaussa, poprzerwaną szeregiem tak zwanych *okien Evansa*, natomiast na mechanizm generowania widma wpływa sprzężenie anharmoniczne drgań  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X...Y}$ , oraz rezonans Fermiego.

W następnych latach Romanowski i Sobczyk zaproponowali nowy *model stochastyczny* widm w podczzerwieni dla symetrycznych wiązań wodorowych, czyli układów typu  $X-H...X$  [94-96]. Pomysł Romanowskiego i Sobczyka opierał się na założeniu, że drgania zewnętrzne rozciągające i zginające wiązanie wodorowe mają naturę *stochastyczną*, a drgania wewnętrzne atomów w molekułach posiadających grupy protonodonorowe i protonoakceptorowe podlegają kwantowaniu. Ponadto ruchy oscylacyjne mostka wpływają na kształt krzywej energii potencjalnej, a tym samym na częstość protonowych przejść wibracyjnych. Autorzy swoje rozważania przeprowadzili dla wiązania  $O-H...O$ .



Uwzględniając w obliczeniach krzywą potencjału ruchu protonowego o podwójnym minimum, wyznaczyli teoretyczny rozkład intensywności pasma  $\nu_{O-H}$ .

Robertson i Yarwood opracowali teorię uwzględniającą wpływ *relaksacji fazowej* drgań  $\nu_{X-H}$  na widma w podczerwieni wodorowo związanych układów znajdujących się w środowisku niepolarnego rozpuszczalnika [97-99]. Zgodnie z tą koncepcją za rozmytą strukturę subtelną i poszerzenie pasma  $\nu_{X-H}$  odpowiedzialna jest *relaksacja fazowa* protonowych drgań rozciągających, zachodząca z powodu sprzężenia pomiędzy fluktuacjami lokalnego pola elektrycznego i momentem dipolowym mostka wodorowego, i częściowo w efekcie sprzężenia drgań  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X...Y}$ . Fluktuacje pola elektrycznego wpływają na poszerzenie pasm w widmach wiązania wodorowego, udział tego mechanizmu wzrasta wraz ze wzrostem szybkości tworzenia się wiązania wodorowego. Omawiany model dawał dobre wyniki dla słabych wiązań wodorowych, umożliwiał przeprowadzenie symulacji widma w zależności od zmiany niepolarnego rozpuszczalnika, zmiany temperatury układu, i wymiany izotopowej H/D w mostku wodorowym.

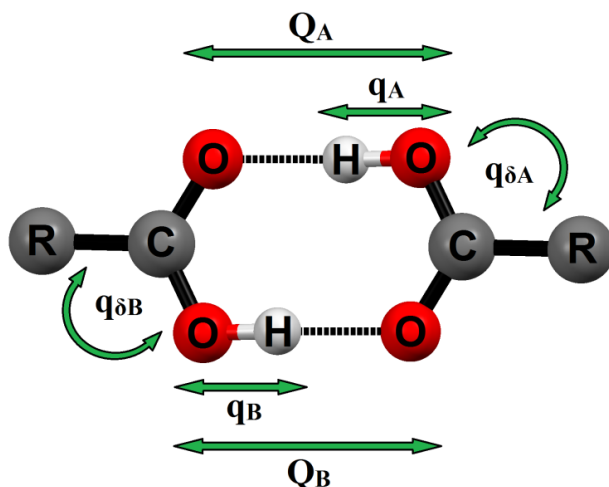
Następnym modelem za pomocą, którego można odtworzyć widmo powiązanych wodorowo układów znajdujących się w środowisku inertnego rozpuszczalnika jest teoria zaprezentowana przez Abramczyk [100-103]. Wedle tej koncepcji za kształt pasma  $\nu_{X-H}$  w głównej mierze odpowiedzialne są dwa czynniki: sprzężenie drgań  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X...Y}$ , oraz oddziaływanie dipol-dipolowe między skierowanym wzdłuż wiązania X–H momentem dipolowym i zmianą momentu dipolowego, wygenerowaną poprzez utworzenie mostka. Oddziaływanie dipol-dipolowe ma charakter stochastyczny. Autorka zauważyła także, że zachodzi korelacja pomiędzy siłą oddziaływania dipol-dipolowego a szerokością pasma  $\nu_{X-H}$ .

Nowy pomysł ilościowego opisu i przewidywania widm w podczerwieni wiązania wodorowego został zaproponowany w 1999 roku przez Henri-Rousseau i Blaise'a [104-114]. Opracowana przez tych naukowców teoria „*relaksacyjna*” częściowo bazuje na założeniach teorii „*silnego sprzężenia*”, również przyjmuje się w niej silne anharmoniczne sprzężenie pomiędzy szybkimi protonowymi drganiami rozciągającymi i wolnymi drganiami rozciągającymi cały mostek, oraz adiabatyczną separację wspomnianych drgań. Jednak po raz pierwszy uwzględnia się w tym ujęciu teoretycznym sprzężenie drgań mostków wodorowych z otoczeniem.

W ramach teorii „*relaksacyjnej*” dla centrosymetrycznego dimeru rozważa się sześć stanów wibracyjnych (Rys. 2.6.4):

- dwa wysokoenergetyczne protonowe drgania rozciągające ( $q_A$ ,  $q_B$ ),

- dwa wolne drgania rozciągające wiązanie wodorowe ( $Q_A$ ,  $Q_B$ ),
- dwa drgania zginające ( $q_{\delta A}$ ,  $q_{\delta B}$ ).



**Rys. 2.6.4.** Model cyklicznego dimeru wiązań wodorowych według teorii „relaksacyjnej” i sześć możliwych dla tego układu drgań.

Autorzy modelu zaznaczyli, że wpływ otoczenia wiązań wodorowych na kształt struktury subtelnej widma w podczerwieni takiego układu dimerowego opisuje wielkość, którą nazwali *współczynnikiem tłumienia*. Zdefiniowano dwa mechanizmy tłumienia:

- **tłumienie bezpośrednie** (direct damping) – energia wzbudzenia wysokoenergetycznego protonowego drgania rozciągającego jest bezpośrednio przekazywana podczas relaksacji do otoczenia wiązań wodorowych, ten rodzaj tłumienia wpływa na szerokość pasma  $\nu_{X-H}$ , zauważono, że wraz ze wzrostem wartości *współczynnika tłumienia bezpośredniego* struktura subtelna pasma protonowych drgań rozciągających staje się coraz bardziej rozmyta, a więc tylko dla niewielkich wartości współczynnika pasmo to będzie dobrze wykształcone;
- **tłumienie pośrednie** (indirect damping) – energia wzbudzenia protonowego drgania rozciągającego o wysokiej częstotliwości jest przekazywana do otoczenia podczas relaksacji poprzez silnie sprzężone z nim niskoenergetyczne drganie rozciągające wiązanie wodorowe, ten mechanizm tłumienia wpływa na strukturę subtelną pasma  $\nu_{X-H}$ , jeżeli obydwa rodzaje tłumienia występują jednocześnie – **tłumienie bezpośrednie** jest stałe, natomiast rośnie **tłumienie pośrednie**, wówczas stopniowo obniżają się końce pasma  $\nu_{X-H}$ , zarówno po stronie niskiej i wysokiej częstotliwości.

Gęstość spektralną  $I(\omega)$  wiązania wodorowego oblicza się dokonując transformacji Fouriera funkcji autokorelacji operatora momentu dipolowego szybkiego drgania rozciągającego:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.6.14)$$

Funkcja  $G(t)$ , czyli funkcja autokorelacji operatora momentu dipolowego drgania X–H, może być zapisana jako:

$$G(t) \propto \text{tr} \left( \hat{\rho}(0) \hat{\mu}^\dagger(0) \hat{\mu}(t) \right) \quad (2.6.15)$$

gdzie:

$\hat{\rho}(0)$  – boltzmannowski operator gęstości,

$\hat{\mu}(0)$  – operator dipolowego momentu przejścia w stanie początkowym,

$\hat{\mu}(t)$  – operator dipolowego momentu przejścia w czasie  $t$ .

Operator dipolowego momentu przejścia  $\hat{\mu}(t)$  definiuje wyrażenie:

$$\hat{\mu}(t) \propto \exp \left\{ i \frac{\hat{H}t}{\hbar} \right\} \hat{\mu}(0) \exp \left\{ -i \frac{\hat{H}t}{\hbar} \right\} \quad (2.6.16)$$

gdzie:

$\hat{H}$  – całkowity hamiltonian układu.

Całkowity hamiltonian może zostać podzielony na część adiabatyczną i poprawkę diabatyczną, hamiltonian adiabatyczny jest z kolei sumą efektywnych hamiltonianów. Jeżeli pojedyncze wiązanie wodorowe znajduje się na podstawowym poziomie vibracyjnym protonowego drgania rozciągającego, wtedy efektywny hamiltonian jest hamiltonianem oscylatora harmonicznego. Jeśli natomiast drganie rozciągające X–H zostanie wzbudzone, wówczas efektywny hamiltonian jest hamiltonianem oscylatora o przesuniętym położeniu równowagi. Przejście jednej z połówek dimeru na wzbudzony poziom protonowego drgania rozciągającego przyczynia się w wyniku rezonansowej wymiany wzbudzeń do przejścia drugiego wiązania na wzbudzony poziom drgań rozciągających X–H, oddziaływanie pomiędzy tymi stanami ma charakter nieadiabatyczny.

Gęstość spektralną  $I(\omega)$  wyznacza się dokonując najpierw diagonalizacji macierzy reprezentującej całkowity hamiltonian wodorowo związanego układu. W obliczeniach przeprowadzonych za pomocą tego modelu ilościowego bierze się pod uwagę szereg

czynników mogących mieć wpływ na kształt widma w podczerwieni wiązania wodorowego, między innymi:

- anharmoniczne sprzężenie drgań  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X\cdots Y}$ ,
- rezonans Fermiego pomiędzy pierwszym stanem wzbudzonym protonowego drgania rozciągającego a drganiem zginającym,
- sprzężenie Davydowa między stanami wzbudzonymi drgań szybkich dwóch połówek dimeru,
- sprzężenie pomiędzy drganiami mostków wodorowych a otoczeniem, czyli tak zwaną **kąpielą termiczną** (tłumienie szybkich drgań rozciągających mostek wodorowy oraz tłumienie drgań zginających).

Formalizm matematyczny teorii „relaksacyjnej” jest dosyć złożony, a otrzymane wyniki bywają trudne w interpretacji. Aby dokonać transformacji Fouriera funkcji autokorelacji operatora momentu dipolowego szybkiego drgania rozciągającego X–H wymagana jest znajomość następujących parametrów fizycznych:

- $\omega_0$  – częstościątowej drgania szybkiego,
- $\omega_\infty$  – częstościątowej drgania wolnego,
- $\Delta$  – częstościątowej drgania zginającego,
- $\alpha_0$  – bezwymiarowego parametru anharmonicznego sprzężenia protonowych drgań rozciągających i wolnych drgań rozciągających cały mostek,
- $V_0$  – ujemnego parametru sprzężenia Davydowa,
- $L$  – parametru sprzężenia Fermiego,
- $\gamma$  – współczynnika tłumienia drgania szybkiego,
- $\gamma_\delta$  – współczynnika tłumienia drgania wolnego,
- $T$  – temperatury bezwzględnej ośrodka.

Teoria „relaksacyjna” Henri-Rousseau i Blaise’a podobnie, jak i inne modele teoretyczne z biegiem lat była rozszerzana i ulepszana, na przykład uwzględniono w niej **wibronowy mechanizm łamania oscylacyjnych reguł wyboru** opracowany przez Flakusa, co pozwoliło lepiej odtworzyć strukturę subtelną pasma  $\nu_{O-H}$  w widmach kwasu octowego w stanie gazowym i ciekłym, oraz kształt pasma  $\nu_{O-H}$  w widmach pochodnej izotopowej  $CD_3COOH$  [113].

W wodorowo związanych kryształach molekularnych oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi mają wyższą energię, niż

oddziaływania relaksacyjne. Dla układów krystalicznych można zaniedbać efekty sprzężenia pomiędzy drganiami wiązań wodorowych a otoczeniem, prowadzi to do wniosku, że do opisu widm w podczerwieni lepiej zastosować teorię „*silnego sprzężenia*”, czyli model o znacznie prostszym aparacie matematycznym, niż teoria „*relaksacyjna*”.

## **2.7. Teoria ekscytonowa a spolaryzowane widma w podczerwieni wodorowo związanych kryształów molekularnych [84,89,90,115-138]**

W poprzednich dwóch podrozdziałach zaprezentowano kilka ważniejszych teorii jakościowych i ilościowych, warto podkreślić, że większość z nich opracowano najpierw do opisu widm substancji znajdujących się w stanie gazowym lub ciekłym, a dopiero w późniejszym etapie próbowano zastosować je do interpretacji i symulacji widm układów krystalicznych. W omówionych teoriach najczęściej rozpatrywano najprostsze jednostki strukturalne – izolowane wiązanie wodorowe lub cykliczny dimer. Za pomocą „dobrze działającego” modelu teoretycznego powinno dać się wytłumaczyć nie tylko widma jednego rodzaju, ale wskazane jest, aby dana teoria umożliwiała analizę widm substancji, które posiadają różne aglomeraty wiązań wodorowych. Autorzy wspomnianych ujęć teoretycznych opierali swoje koncepcje na stosunkowo prostych pomiarach spektroskopowych, a główną istotą mechanizmu odpowiedzialnego za generowanie widm w podczerwieni wiązania wodorowego, wedle ich założeń było anharmoniczne sprzężenie szybkich drgań  $\nu_{X-H}$  i wolnych ruchów oscylacyjnych  $\nu_{X...Y}$ , oraz zjawisko rezonansu Fermiego. Z biegiem lat nastąpił rozwój eksperymentalnych technik spektroskopowych w zakresie podczerwieni, między innymi wzrosło zainteresowanie pomiarami widm kryształów molekularnych z zastosowaniem światła spolaryzowanego. Wiele zjawisk fizycznych rządzących wiązaniami wodorowymi w układach krystalicznych nie dało się wyjaśnić opierając się tylko i wyłącznie na scharakteryzowanych wcześniej teoriach. Stało się też oczywiste, że wpływ zjawiska rezonansu Fermiego na położenie i kształt pasm protonowych drgań rozciągających nie jest aż tak znaczący, jak pierwotnie zakładano.

Pierwsze prace ukazujące wyniki rejestrowania widm z użyciem światła spolaryzowanego zostały zaprezentowane przez Marechala i współpracowników. Auvert i Marechal wykonali pomiary spolaryzowanych widm kwasu adypinowego, który w sieci krystalicznej posiada dimery wiązań wodorowych, oraz widm pochodnej izotopowej, deuterowanej w mostku wodorowym, w temperaturze 10K [89,115]. Następnie Excoffon

i Marechal zmierzili w szerokim zakresie temperatury (10-300K) spolaryzowane widma układu łańcuchowego – imidazolu i jego izotopomeru podstawionego deuterem w pierścieniu aromatycznym [116-118]. Otrzymane widma posiadały dosyć skomplikowaną strukturę subtelną w zakresie pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ , co utrudniało zrozumienie natury mechanizmu generowania widma. W kolejnych latach Marechal i jego współpracownicy nie wykonywali już podobnych pomiarów, najprawdopodobniej wynikało to z trudności w interpretacji uzyskanych wyników, oraz braku teorii uwzględniającej związek pomiędzy symetrią cząsteczki w kryształ molekularnym a jego właściwościami spektroskopowymi.

Jak zauważono już wcześniej, widmo izolowanego wiązania wodorowego jest analogiczne do wibracyjnej *progresji Francka-Conдона*, i przypomina swoją strukturą subtelną widma elektronowo-oscylacyjne, zmierzone w zakresie światła widzialnego i nadfioletowego. Rozważania takie prowadzono ze względu na podobieństwo szybkich drgań protonowych X–H w mostku wodorowym do szybkich ruchów elektronowych w układach chromoforowych, oraz wolnych drgań rozciągających wiązanie wodorowe  $X\cdots Y$  do ruchów jąder atomowych w chromoforach. Analogie pomiędzy mechanizmami generowania widm stały się podstawą do zaadoptowania formalizmu *teorii molekularnych ekscytonów Davydowa* [119] w opisie widm w podczerwieni wodorowo związanych kryształów cząsteczkowych, pomysł ten został zaproponowany przez Wójcika [84] i Flakusa [90,120,121]. *Teoria ekscytonowa* jest modelem stosowanym w spektroskopii UV-VIS do interpretacji widm elektronowych kryształów molekularnych węglowodorów aromatycznych. Davydow sformułował jej podstawy bazując na modelu *ekscytonu Frenkla* [122-124]. Stabilny stan związany elektronu i dziury powstaje w wyniku przyciągania kulombowskiego, taka związana para elektron-dziura może poruszać się w kryształ i przenosić energię (*ekscyton* jako całość jest obojętny elektrycznie, nie jest nośnikiem ładunku). Oddziaływania międzymolekularne w kryształ powodują, że wzbudzenie zlokalizowane w jednym miejscu sieci krystalicznej wędruje obejmując swym zasięgiem sąsiednie cząsteczki. Według koncepcji Frenkla wzbudzenie jest zlokalizowane na jakimś danym atomie w tym sensie, że dziura znajduje się zazwyczaj w obrębie tego samego atomu co elektron. *Ekscyton Frenkla* można nazwać *wędrującym pakietem wzbudzenia*, jego właściwości zależą od struktury wewnętrznej kryształu. Jeżeli kryształ zbudowany jest ze słabo oddziałujących ze sobą cząsteczek, wtedy do opisu elementarnych, kolektywnych wzbudzeń elektronowych stosuje się tak zwane *ekscytony bliskiego zasięgu (ekscytony Frenkla)*.

Davydow zastosował teorię grup w jakościowej interpretacji widm kryształów molekularnych [119,125]. Okazuje się, że można przewidzieć szereg jakościowych własności



stanów ekscytonowych, rozważając z wykorzystaniem metod teorii grup własności symetrii kryształu i cząsteczki. Funkcje falowe stanów stacjonarnych molekuly umiejscowionej w kryształcie odnoszą się do różnych nieprzywiedlnych reprezentacji grupy symetrii lokalnej. Wiadomo, że grupa symetrii lokalnej zazwyczaj różni się od grupy symetrii izolowanej cząsteczki. Na własności symetrii cząsteczki znajdującej się w kryształcie wpływa symetria zajmowanego przez nią miejsca, a grupa symetrii lokalnej jest podgrupą grupy symetrii izolowanej cząsteczki. Krystalograficzne grupy przestrzenne są kombinacją elementów symetrii występujących w budowie wewnętrznej kryształu i czternastu typów *sieci Bravais'go*. Każda grupa przestrzenna posiada inwariantną podgrupę translacji, która jest utworzona przez wszystkie wektory sieci:

$$\vec{n} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (2.7.1)$$

Ponadto zbiór wszystkich operacji symetrii prostej *sieci Bravais'go*, które mogą przeprowadzić dany wektor  $\vec{n}$  podgrupy translacji w wektor  $\vec{n}'$  tej grupy, utworzy grupę punktową symetrii podgrupy translacji. Natomiast zbiór elementów symetrii przeprowadzający każdy kierunek w kryształcie w kierunek równoważny będzie tworzyć grupę punktową kryształu. Faktor-grupa grupy przestrzennej kryształu zbudowanej na inwariantnej podgrupie translacji, jest izomorficzna z grupą punktową symetrii kryształu, dlatego reprezentacje nieprzywiedlne grupy punktowej kryształu pokrywają się z reprezentacjami faktor-grupy. Grupa lokalna jest z kolei podgrupą faktor-grupy i izomorficznej z nią grupy punktowej. Bazując na fakcie, że pomiędzy cząsteczkami w komórce elementarnej istnieją fizyczne oddziaływania, Davydow wskazał, że pewien określony stan grupy lokalnej powinien rozszczepić się na tyle stanów faktor-grupy, ile nieprzywiedlna reprezentacja grupy lokalnej mieści się w różnych nieprzywiedlnych reprezentacjach faktor-grupy. **Teoria ekscytonowa** Davydowa wyraźnie więc podkreślała wpływ symetrii kryształu na naturę oddziaływań ekscytonowych. Zjawiska, które determinują spektralne własności kryształów molekularnych w zasadniczym stopniu zachodzą na poziomie komórki elementarnej. Bardzo istotne jest również to, że formalizm omawianego **modelu ekscytonowego** uwzględniał wszystkie oddziaływania pomiędzy nierównocennymi translacyjnie molekułami znajdującymi się w komórce elementarnej danego kryształu, a więc można powiedzieć, że o strukturze subtelnej uzyskiwanego widma decydują najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe zachodzące pomiędzy wszystkimi nierównoważnymi cząsteczkami danej komórki.

Korzystając z *modelu ekscytonowego* można też rozpatrywać efekty spektralne w spolaryzowanych widmach absorpcyjnych kryształów molekularnych w ultrafiolecie i świetle widzialnym. Przepuszczając światło spolaryzowane pod różnymi kierunkami (zazwyczaj prostopadłymi) przez przestrzennie zorientowany kryształ, otrzymuje się na widmach *komponenty davydowskie*, z których każda ma symetrię opisaną inną reprezentacją faktor-grupy kryształu.

Do uproszczonego opisu struktury wibracyjnej poziomów elektronowych molekuł w kryształach molekularnych stosowano dosyć prosty *model dimerowy*. Dla takiego układu wykluczona jest separacja w sensie Borna-Oppenheimera, nie możliwe jest rozdzielenie ruchu jąder atomowych i elektronów. Wobec tego Witkowski i Moffitt opracowując podstawy teoretyczne widm elektronowych dimeru, wyprowadzili hamiltonian wibronowy, opisujący ruch jąder atomowych w dimerze [126]. Witkowski zaznaczył, że istnieją dwa typy sprzężenia wibronowego: silne – gdy rozszczepienie elektronowe jest duże w zestawieniu z odległościami linii wibracyjnych, słabe – gdy jest odwrotnie [127,128]. Stany wibronowe układu dimerowego były też przedmiotem analizy Fultona i Goutermana [129-131]. W następnych latach teoria Witkowskiego i Moffitta była potwierdzana doświadczalnie i rozszerzana, dokonali tego między innymi: Ferguson [132,135], McRae [133-135], i Siebrand [134,136,137]. Później Witkowski i Zgierski opracowali także teorię sprzężenia wibronowego w kryształach zawierających cztery molekuly w komórce elementarnej (na przykładzie kryształu typu perylenu) [138]. Formalizm tego modelu został przeniesiony przez Wójcika na kryształy zawierające cztery wiązania wodorowe w komórce elementarnej, ułożone w dwa cykliczne dimery [84,87]. W swoich artykułach zamieścił eksperymentalne widma kryształów 1-metylotyminy i pochodnej izotopowej deuterowanej w mostku, oraz uracylu i jego izotopomeru, oprócz tego przedstawione zostały także widma teoretyczne wspomnianych układów, które wyliczono stosując *funkcję delta – Diraca* dla przedstawienia kształtu pojedynczej linii spektralnej. Po jakimś czasie, Flakus wykonując symulację widm wiązania wodorowego użył funkcji  $(\cosh x)^{-1}$ , pozwoliło to na bardziej dokładne odtworzenie kształtu widm kwasu octowego i mrówkowego, oraz ich izotopomerów [90,91,120,121].

Badania spektroskopowe prowadzone już od wielu lat w **Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego**, w głównej mierze obejmują pomiary z zastosowaniem światła spolaryzowanego, prowadzone w szerokim zakresie temperatury. Uzyskane wyniki eksperymentalne dosadnie dowodzą, że stosowana uprzednio *teoria oddziaływań ekscytonowych* nie jest wystarczająca do opisu widm w podczerwieni kryształów wodorowo związanych. Aby wyjaśnić zaobserwowane efekty spektralne nie trzeba brać pod uwagę

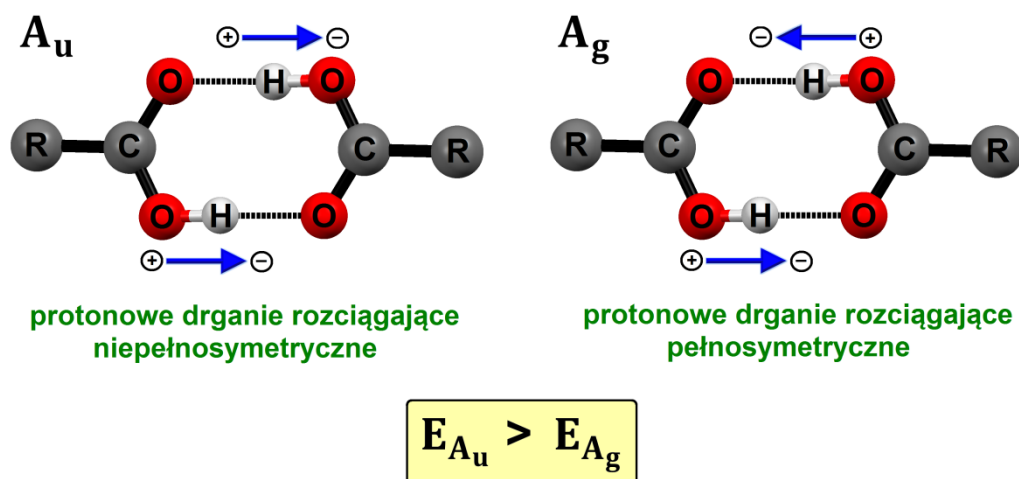


wszystkich translacyjnie nierównoważnych wiązań wodorowych w komórce elementarnej, najwidoczniej niektóre oddziaływania są nadmiarowe i wnoszą zerowy, bądź zaniedbywalnie mały wkład do mechanizmu generowania widm wiązań wodorowych. Wiele zjawisk wpływających na naturę wiązań wodorowych nie można uzasadnić opierając się wyłącznie na **modelu czysto wibracyjnym**. Niewątpliwie w interpretacji mechanizmu generowania widm wiązania wodorowego trzeba mieć na względzie sprzężenie pomiędzy protonowymi drganiami rozciągającymi i wolnymi drganiami rozciągającymi cały mostek, ale równie ważne jest uwzględnienie struktury elektronowej analizowanego związku chemicznego i sprzężenia pomiędzy ruchami elektronowymi i oscylacyjnymi. **Model czysto wibracyjny** pomijał istnienie elektronów i wspomniane sprzężenie wibronowe, był więc bardzo niedokładnym przybliżeniem rzeczywistego zjawiska fizycznego zachodzącego w wodorowo związanych kryształach. Zrozumienie zjawisk takich jak: **łamanie oscylacyjnych reguł wyboru**, „dynamiczne oddziaływania kooperatywne” w układach wiązań wodorowych, „samoorganizacja izotopowa H/D”, czy efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”, jest nie możliwe bez uwzględnienia wpływu sprzężenia drgań wiązań wodorowych z ruchami elektronowymi.

## 2.8. Łamanie oscylacyjnych reguł wyboru w widmach w podczerwieni dimerów wiązań wodorowych. Mechanizm oddziaływań ekscytonowych [91,139-149]

Kryształy cząsteczkowe zawierające w sieci cykliczne, centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych, są chyba jednymi z najczęściej badanych układów molekularnych w spektroskopii w podczerwieni. Dla cyklicznych dimerów wiązań wodorowych przejścia niepełnosymetryczne do stanów o symetrii  $A_u$  są dozwolone przez reguły wyboru, natomiast zabronione przez reguły symetrii są przejścia do pełnosymetrycznych stanów wzbudzonych typu  $A_g$ . Wydawać by się mogło, że tak sprecyzowane reguły wyboru ułatwią przewidywanie teoretycznego kształtu struktury subtelnej pasm protonowych drgań rozciągających w widmach dimerów wiązań wodorowych. Jednakże pomiary spolaryzowanych widm monokrystalicznych próbek, wykonane w szerokim przedziale temperatury, oraz ich późniejsza analiza dowodzą, że sytuacja jest bardziej skomplikowana. Pasma  $\nu_{X-H}$  składają się z dwóch gałęzi spektralnych, ponadto każda z tych komponent ma odmienne właściwości polaryzacyjne i temperaturowe. W rzeczywistości w widmach dimerów wiązań wodorowych zdają się być widoczne zarówno przejścia do stanu wzbudzonego niepełnosymetrycznych

protonowych drgań rozciągających ( $A_u$ ), jak i przejścia do stanu wzbudzonego o symetrii typu  $A_g$  (Rys. 2.8.1). Obserwacje te wyjaśnia zaproponowany przez Flakusa mechanizm *łamania oscylacyjnych reguł wyboru* [91,139,140,144], który pierwotnie opracowano w celu interpretacji widm w podczerwieni cyklicznych dimerów wiązań wodorowych typu  $N-H\cdots S$ , tworzących się w sieci krystalicznej 2-tiopirydonu [146] i 2-merkaptobenzotiazolu [147], oraz zrozumienia anomalnych efektów izotopowych H/D, polegających na znacznym zwężeniu struktury subtelnej pasm  $\nu_{N-D}$  w porównaniu z kształtem pasm  $\nu_{N-H}$ .



Rys. 2.8.1. Protonowe drgania rozciągające o różnej symetrii w cyklicznym dimerze wiązań wodorowych.

Mechanizm *łamania oscylacyjnych reguł wyboru* [91,139,140,144,146,147] uaktywnienie zabronionych przez reguły symetrii pełnosymetrycznych przejść do stanu  $A_g$ , tłumaczy istnieniem:

- nieadiabatycznego sprzężenia wibronowego w przybliżeniu Herzberga-Tellera, które obejmuje protonowe ruchy oscylacyjne i ruchy elektronów w dimerze,
- silnego anharmonizmu protonowych drgań rozciągających,
- oddziaływania rezonansowego pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi dimeru.

Sprzężenie ruchów elektronowych i protonowych drgań w dimerze w stanie wzbudzonym sprawia, że protonowe drgania normalne nie mają ściśle określonej symetrii (zazwyczaj ich symetria ulega obniżeniu). *Mechanizm wibronowy* prowadzi do osłabienia oscylacyjnych reguł wyboru dla przejść w podczerwieni, wynika to bezpośrednio z mieszania się protonowych stanów oscylacyjnych o innej symetrii, dokładniej mówiąc stanów  $A_u$  i  $A_g$ . W rezultacie w widmach dimerów zauważa się pasma związane z przejściem do stanu

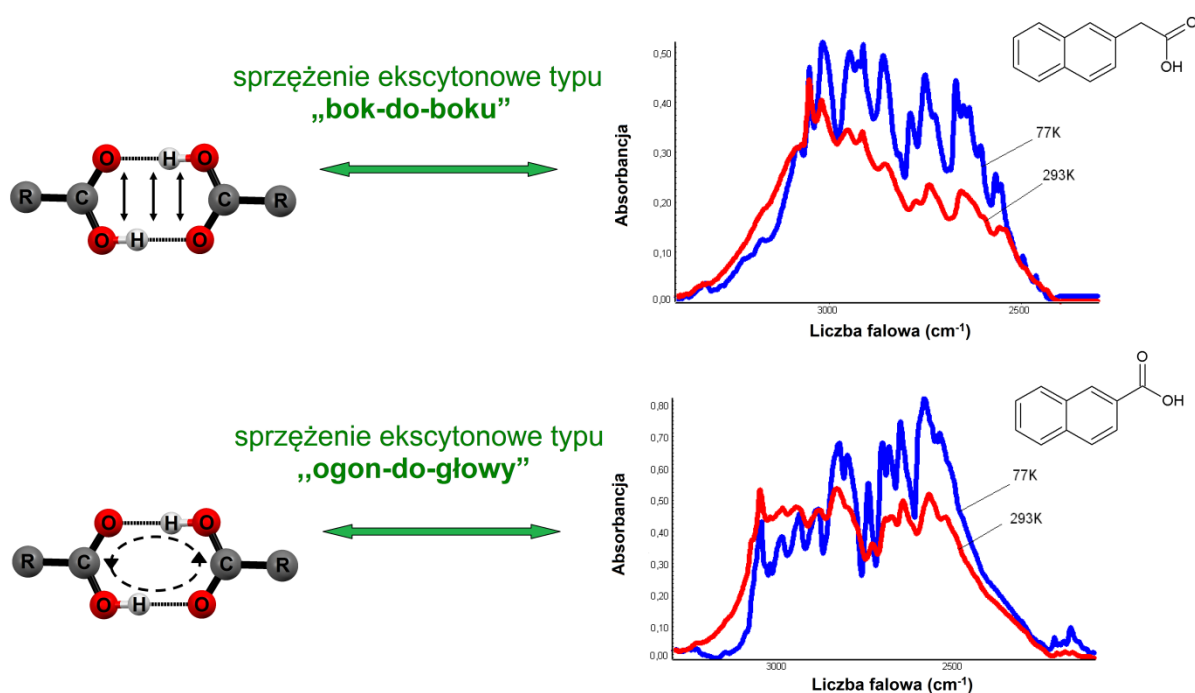
wzbudzonego pełnosymetrycznych protonowych drgań, które staje się dozwolone i niejako „pożycza” swoją intensywność od przejścia do niepełnosymetrycznego stanu wzbudzonego typu  $A_u$ . Mechanizm *łamania oscylacyjnych reguł wyboru* jest odwrotny do efektu Herzberga-Tellera [141,142], znanego w spektroskopii w nadfiolecie i świetle widzialnym węglowodorów aromatycznych.

W widmach próbek, które poddano rozcieńczeniu izotopowemu deuterem, czyli podstawiono w wiązaniach wodorowych proton deuterem, intensywność pasm przejść zabronionych obniża się lub czasami nawet zanika, a samo pasmo  $\nu_{X-D}$  staje się węższe. Związane jest to ze zmniejszeniem anharmonizmu drgań deuteronów w dimerze. Stąd wypływa wniosek, że mechanizm promocji przejść do stanów o symetrii  $A_g$  zależy od masy izotopu obecnego w mostku [91,147].

Można przypuszczać, że pasma odpowiadające przejściom zabronionym przez reguły symetrii powinny mieć zawsze mniejszą intensywność, niż pasma przejść dozwolonych. Znaleziono jednak przypadki związków chemicznych, posiadających w sieci krystalicznej cykliczne dimery, dla których pasma protonowych drgań rozciągających w widmach w podczerwieni mają odwrócony rozkład intensywności, to znaczy gałąź długofalowa ma większą intensywność niż gałąź krótkofalowa, i wraz ze spadkiem temperatury do 77K intensywność komponenty długofalowej znacznie wzrasta w porównaniu do składowej krótkofalowej (np. 3-hydroksy-4-metylo-2(3H)-tiazolotion [145], kwas 2-tiofenoakrylowy [143], kwas 2-furanoakrylowy [144], 2-tiopirydon [146], 2-pirydon [148], kwas 2-naftoesowy [149]). Co więcej, w wypadku widm kwasów karboksylowych nie zauważa się praktycznie żadnego wpływu podstawienia izotopowego na zmianę relatywnej intensywności gałęzi długofalowej w porównaniu do składowej krótkofalowej pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  [144]. Opisywanych efektów nie dało się wyjaśnić opierając się na *mechanizmie łamania oscylacyjnych reguł wyboru*, dlatego Flakus i współpracownicy opracowali niedawno dla cyklicznych dimerów *model oddziaływań ekscytonowych* pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanie wzbudzonym protonowych drgań rozciągających [143,144]. Zakłada się w nim, że istnieją dwa konkurujące ze sobą mechanizmy oddziaływań ekscytonowych w dimerze, a każdy z nich generuje widmo o innej strukturze subtelnej (Rys. 2.8.2):

- sprzężenie ekscytonowe typu „bok-do-boku” („side-to-side”: SS), zachodzące „poprzecz-przestrzeń” w wyniku działania sił van der Waalsa,
- silne sprzężenie ekscytonowe typu „ogon-do-głowy” („tail-to-head”: TH), przenoszone poprzez elektrony wiązania wodorowego i szkieletu molekularnego.

Udział wspomnianych mechanizmów w rzeczywistym oddziaływaniu ekscytonowym zależy od struktury elektronowej związków chemicznych i od panującej w otoczeniu temperatury. Silne sprzężenie ekscytonowe dominuje, gdy molekuly tworzące dimer mają „korzystną” strukturę elektronową – posiadają bezpośrednio przy mostku wodorowym duże układy  $\pi$ -elektronowe (np. aromatyczne kwasy karboksylowe). Protonowe drgania rozciągające wzbudzają prąd elektronowy, który oscyluje wokół molekularnego cyklu. Wraz ze wzrostem temperatury procentowy udział oddziaływania „wokół cyklu” będzie jednak spadał na korzyść sprzężenia typu „bok-do-boku”, a wygenerowany prąd elektronowy zanika, ponieważ jądra atomów zaczynają drgać z większą amplitudą. Jeżeli powiązane wodorowo molekuly nie mają w bezpośrednim sąsiedztwie wiązań wodorowych umiejscowionych dużych układów  $\pi$ -elektronowych, wówczas sprzężenie ekscytonowe typu „ogon-do-głowy” nie uaktywnia się nawet w niskich temperaturach, a wiązania wodorowe w dimerze oddziałują ze sobą „bocznie”.



**Rys. 2.8.2.** Dwa konkurujące efekty sprzężeń ekscytonowych, TH i SS, w widmach polikrystalicznych próbek kwasu 2-naftylooctowego i 2-naftoesowego.

Zjawiska te znajdują swoje odzwierciedlenie w efektach temperaturowych widm w podczerwieni (**Rys. 2.8.2**). Otóż, gdy cząsteczki tworzące dimer mają „korzystną” strukturę elektronową, wraz ze spadkiem temperatury w widmach znacznie wzrasta intensywność gałęzi długofalowej w porównaniu do składowej krótkofalowej (w oddziaływaniach ekscytonowych zaczyna dominować mechanizm „ogon-do-głowy”), nawet jeśli gałąź ta miała

w temperaturze pokojowej mniejszą intensywność niż gałąź krótkofalowa. W przypadku drugiej grupy molekuł, które nie posiadają dużych układów  $\pi$ -elektronowych bezpośrednio przy wiązaniach wodorowych, wychłodzenie układu pomiarowego do 77K nie prowadzi do tak znacznego wzrostu intensywności gałęzi długofalowej, w dalszym ciągu ma ona mniejszą intensywność niż gałąź wysokiej częstotliwości (wiązania wodorowe sprzęgają się ekscytonowo głównie za pośrednictwem oddziaływań van der Waalsa).

Podsumowując dotychczasowe rozważania można stwierdzić, że ***mechanizm wibronowy*** wydaje się być wystarczający do analizy widm dimerów o standardowym rozkładzie intensywności, ponieważ wyjaśnia przyczyny pojawienia się pasm odpowiadających przejściom zabronionym przez reguły wyboru oraz tłumaczy wąską strukturę pasm  $\nu_{X-D}$ , które mogą być praktycznie pozbawione części zabronionej. Jednak należy w tym miejscu zauważyć, że sposób w jaki wiązania wodorowe sprzęgają się w dimerze zależy od struktury elektronowej molekuł i od panującej temperatury. Najprawdopodobniej sprzężenia ekscytonowe typu „*bok-do-boku*” i „*ogon-do-głowy*” działają równolegle, ale każde z inną wagą statystyczną, zależną od własności elektronowych układu molekularnego. Tylko takie podejście pozwala zrozumieć efekty temperaturowe w widmach dimerów, których cząsteczki przy mostkach wodorowych mają umiejscowione duże ugrupowania atomów z łatwo polaryzowalnymi elektronami  $\pi$ .

## 2.9. Zjawisko „samoorganizacji izotopowej H/D” [53,144-147,150-162,166-169]

Zjawisko „samoorganizacji izotopowej H/D” związane jest z nielosowym rozkładem protonów i deuteronów w mostkach wodorowych w sieci krystalicznej izotopowo rozcieńczonych kryształów molekularnych [53,150]. Dla niektórych związków chemicznych zauważono następującą prawidłowość – „szczętkowe” pasma  $\nu_{X-H}$ , które pojawiają się w widmie w efekcie drgań rozciągających protonów pozostałych po wymianie izotopowej, nie posiadają kształtu charakterystycznego dla monomerycznych wiązań wodorowych, ale wykazują podobne efekty temperaturowe i polaryzacyjne, jak pasma  $\nu_{X-H}$  w widmach izotopowo czystych kryształów, niezależnie od stopnia podstawienia izotopowego [53,144-147,150-160]. Struktura subtelna i właściwości spektralne „szczętkowych” pasm  $\nu_{X-H}$  są mocnym argumentem przemawiającym za tym, że pomiędzy wiązaniami wodorowymi nadal istnieją oddziaływania ekscytonowe, mogące mieć miejsce tylko pomiędzy blisko położonymi mostkami, posiadającymi identyczne izotopy wodoru. Wytlumaczenie natury

„*samoorganizacji izotopowej H/D*” jest więc nie możliwe, jeśli nie uwzględni się sprzężenia wibronowego pomiędzy ruchami elektronowymi w wiązaniach wodorowych i ich najbliższym otoczeniu a protonowymi bądź deuteronowymi drganiami rozciągającymi, na co wskazują badania i prace opublikowane przez Flakusa [150]. Źródłem efektów „*samoorganizacji izotopowej H/D*” są dynamiczne właściwości wiązań wodorowych, a nie ich właściwości statyczne, wobec czego współczesne metody mechaniki kwantowej, bazujące na przybliżeniu Borna-Oppenheimera, zupełnie nie nadają się do wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska fizycznego [53,150].

Dzięki działaniu specyficznych sił przyciągających, nazywanych „*dynamicznymi oddziaływaniami kooperatywnymi*”, protony i deuterony w próbkach o mieszanym składzie izotopowym wykazują zdolność do grupowania się w pewnych domenach, które w konsekwencji są obsadzone identycznymi izotopami wodoru [53,150,161]. Sposób w jaki zachodzi „*samoorganizacja izotopowa H/D*” zależy w dużej mierze od tego, jaki typ połączenia molekuł za pomocą wiązań wodorowych jest charakterystyczny dla danego związku. Dla cyklicznych dimerów najbardziej stabilne termodynamicznie są układy symetryczne, czyli dimery posiadające takie same izotopy: „*HH*” lub „*DD*”. Struktura dimeru niesymetrycznego „*HD*” jest nietrwała, wynika to z tego, że częstotliwość drgania protonów jest około  $\sqrt{2}$  razy większa w porównaniu z częstotliwością drgań deuteronów, a więc drgania takie nigdy nie zachodzą w jednej fazie. Co ciekawe stężenie dimerów „*HD*” jest tak małe, że obecności tego typu połączeń nie można wykryć wykorzystując metody spektroskopowe. Całkowicie symetryczne drgania izotopów wodoru w symetrycznych dimerach mają wpływ na przesunięcie ładunków elektronowych, z kolei uaktywnienie mechanizmu wibronowego prowadzi do trwałej polaryzacji wiązań wodorowych, a wynikające z tego efekty energetyczne stabilizują strukturę układu cyklicznego. W przybliżeniu oszacowano różnicę między entalpią swobodną  $\Delta G$  tworzenia dimerów „*HH*” i „*HD*”, wynosi ona około 1,5 kcal/mol [53,144,150,161].

Okazuje się, że „*samoorganizacja izotopowa H/D*” zachodzi także w większych układach cyklicznych – trimerach, tetramerach oraz heksamerach wiązań wodorowych [162-164]. W trimerach każdy pojedynczy mostek wodorowy oddziałuje ekscytonowo z dwoma sąsiednimi, a więc całe cykle zawierają identyczne izotopy wodoru – protony bądź deuterony [163]. Natomiast dla tetramerów wiązań wodorowych te niekonwencjonalne oddziaływania odbywają się na dwa różne sposoby [162]. Pierwszy sposób oddziaływania polega na tym, że całe cykle są obsadzone identycznymi izotopami wodoru, dzięki czemu możliwe są oddziaływania ekscytonowe między blisko położonymi wiązaniami wodorowymi.



Takie zachowanie cechuje kryształy molekularne, w których bezpośrednio z wiązaniami wodorowymi połączone są duże układy  $\pi$ -elektronowe. W drugim przypadku mechanizm „*samoorganizacji izotopowej H/D*” obejmuje tylko niezależne pary, które składają się z leżących naprzeciw wiązań wodorowych w tetramerze. Pary „*HH-HH*”, „*DD-DD*” i „*HH-DD*” są jednakowo uprzywilejowane statystycznie, a ich względna zawartość w próbce zależy od stopnia wymiany H/D. Sprzężenie ekscytonowe wiązań w stanie wibracyjnie wzbudzonym zachodzi „*poprzez-przestrzeń*” w efekcie działania sił van der Waalsa. Z uwagi na „uboższą” strukturę elektronową powiązanych wodorowo cząsteczek (wiązania wodorowe nie sąsiadują bezpośrednio z dużymi układami  $\pi$ -elektronowymi), oddziaływanie „*wokół cyklu*” nie uaktywnia się wystarczająco skutecznie, a tym samym cały układ molekularny nie musi zawierać tych samych izotopów, ale naprzeciwnie wiązania w tetramerze powinny być obsadzone albo protonami, albo deuteronami. Na podstawie przytoczonych faktów można wywnioskować, że tetramery wiązań wodorowych są najprostszymi układami cyklicznymi, w których uwidacznia się wpływ dwóch mechanizmów sprzężenia ekscytonowego typu „*bok-do-boku*” i „*ogon-do-głowy*” na przebieg „*samoorganizacji izotopowej H/D*”. W przypadku heksamerów wiązań wodorowych sposób, w jaki zachodzi to zjawisko zależy nie tylko od struktury elektronowej, ale i od geometrii cyklu molekularnego. Badania spektroskopowe wykazały, że nawet gdy cząsteczki heksameru mają „korzystną” strukturę elektronową to wiązania wodorowe mogą w głównej mierze oddziaływać ze sobą „*poprzez-przestrzeń*”, przyczyną tego wydaje się być silne pofałdowanie cyklu uniemożliwiające efektywne wzbudzenie prądu elektronowego [164].

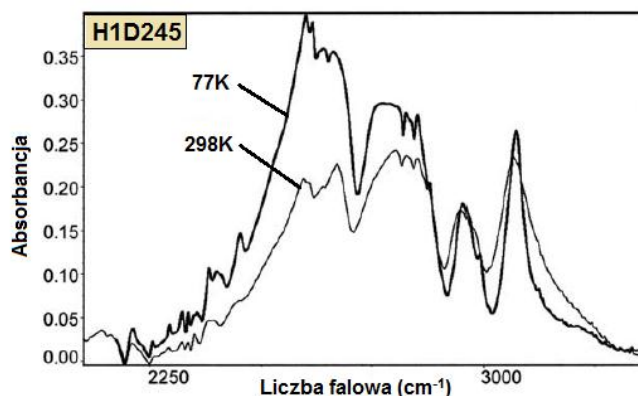
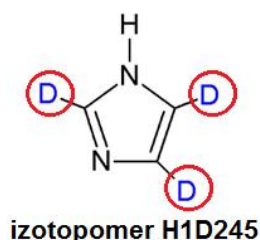
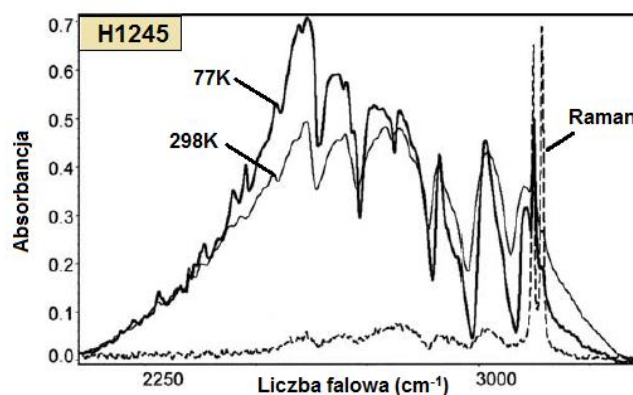
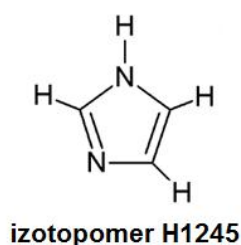
W układach łańcuchowych „*samoorganizacja izotopowa H/D*” odbywa się w obrębie pojedynczych łańcuchów [151,153,156,157,166], albo dotyczy pary sąsiadujących wiązań wodorowych, przy czym każde indywidualne wiązanie wodorowe należy do innego łańcucha [160,167]. Aczkolwiek istnieją także takie związki, dla których zaobserwowano zupełnie losowy rozkład protonów i deuteronów w łańcuchu węglowym. Na przykład w widmach rozcieńczonych izotopowo kryształów molekularnych alkoholi alifatycznych, wraz ze wzrostem stopnia podstawienia H/D, zauważa się przekształcenie dubletu w pojedynczą linię widmową, co wskazuje na fakt, że „*samoorganizacja izotopowa H/D*” nie zachodzi [168,169].

Odkrycie zjawiska „*samoorganizacji izotopowej H/D*” pozwala wytłumaczyć wpływ wody ciężkiej na procesy biologiczne organizmów żywych. Struktury supramolekularne (np. kwasy nukleinowe, białka, czy polisacharydy) są stabilizowane przez bardzo dużą liczbę wiązań wodorowych, a grupowanie się protonów i deuteronów w środowisku o mieszanym

składzie izotopowym to proces dynamiczny, wymagający pewnej ilości czasu. Powstawanie niesymetrycznych dimerów A-T i G-C w podwójnej helisie kwasu deoksyrybonukleinowego jest niekorzystne pod względem termodynamicznym, i może przyczynić się do spowolnienia niektórych procesów metabolicznych, co w konsekwencji utrudnia zajście replikacji DNA.

### 2.10. Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu” [153,156,165]

Rola *efektów izotopowych H/D „dalekiego zasięgu”* [153,165] w mechanizmie generowania widm w podczerwieni uwidacznia, jak ważny jest związek między strukturą elektronową wodorowo związanych molekuł a rozkładem izotopów wodoru w szkielecie molekularnym. *Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”* są konsekwencją sprzężenia wibronowego ruchów elektronowych w całym układzie molekularnym i drgań rozciągających, w których uczestniczą nie tylko protony i deuterony mostka wodorowego, ale również atomy wodoru i deuteru grup C-H i C-D. Kształt pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  zależy więc zarówno od sposobu obsadzenia samych wiązań wodorowych, jak i od rodzaju izotopów obecnych w szkielecie molekularnym.

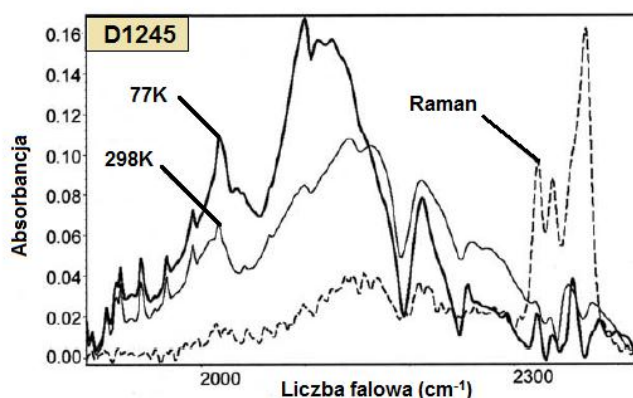
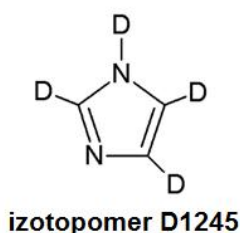
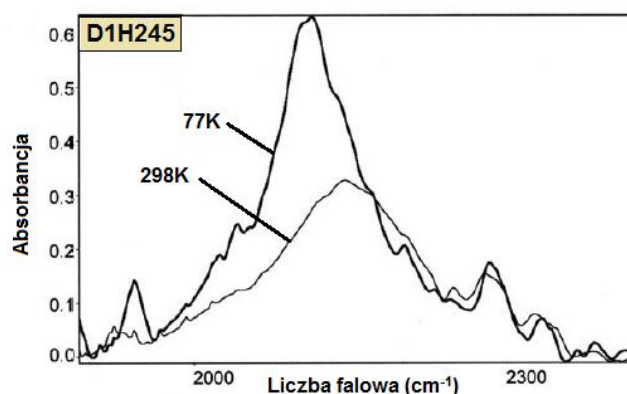
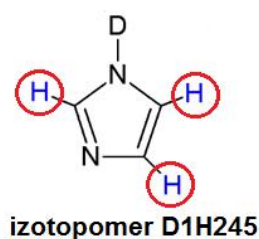


**Rys. 2.10.1.** Przykładowe widma polikrystalicznych próbek dwóch izotopomerów imidazolu w pastylce KBr oraz widmo Ramana zmierzone w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-H}$  [156].



Dzięki pomiarom i analizie widm w podczerwieni różnych izotopomerów wodorowo związanych związków zauważono następujące prawidłowości:

- kiedy wszystkie atomy wodoru w asocjacji są takie same, wtedy w widmach obserwuje się zwiększoną ilość linii widmowych w strukturze subtelnej pasm  $\nu_{X-H}$ , oraz wzmocnienie intensywności pasma  $\nu_{C-H}$  na tle konturu pasma  $\nu_{X-H}$ ,
- gdy w wiązaniu wodorowym zlokalizowane są protony, natomiast szkielet węglowy obsadzony jest deuteronami, wówczas pasma protonowych drgań rozciągających ulegają zwężeniu (**Rys. 2.10.1**),
- jeżeli w mostku znajdują się deuterony, a w pozostałych fragmentach molekuly protony, wtedy zauważa się zwężenie pasma deuteronowych drgań rozciągających (**Rys. 2.10.2**),
- wymiana izotopów wodoru w szkielecie molekularnym nie powoduje zmian w efektach polaryzacyjnych i temperaturowych widm wiązania wodorowego.



**Rys. 2.10.2.** Przykładowe widma dwóch polikrystalicznych próbek izotopomerów imidazolu w pastylce KBr oraz widmo Ramana zmierzone w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-D}$  [156].

*Efekty izotopowe H/D „dalekiego zasięgu”* pojawiają się wtenczas, gdy łatwo polaryzowalne elektrony, zlokalizowane na orbitalach  $\pi$ , obecne są w pobliżu wiązań

wodorowych. Jeżeli cząsteczki nie posiadają „miękkich” elektronów  $\pi$  lub szkielet elektronów  $\pi$  cechuje znaczna trwałość, wtedy nie zauważa się wpływu tego zjawiska na właściwości spektralne wspomnianych molekuł.

## Rozdział III.

### CEL PRACY DOKTORSKIEJ, METODYKA BADAŃ

---

#### 3.1. Cel pracy doktorskiej

Interpretacja spolaryzowanych widm w podczerwieni wodorowo związanych układów molekularnych już od samego początku wykonywania takich pomiarów była sporym wyzwaniem naukowym, trudności te wynikały głównie z braku teorii, która uwzględniałaby związek pomiędzy symetrią molekuly w kryształach a jej właściwościami spektralnymi. Z uwagi na podobieństwo mechanizmów generowania widm izolowanego wiązania wodorowego i widm elektronowo-oscylacyjnych, oraz ich analogiczną strukturę subtelną, przeniesiono formalizm *teorii molekularnych ekscytonów Davydowa* [119] do opisu widm w podczerwieni wodorowo związanych kryształów molekularnych. Dzięki transferowi założeń *teorii ekscytonowej* do spektroskopii w podczerwieni przyjęto, że o kształcie widma wiązania wodorowego powinny decydować najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe w stanach wibracyjnie wzbudzonych, obejmujące wszystkie translacyjnie nierównoważne wiązania wodorowe w komórce elementarnej. Bardzo ważne jest również to, że mechanizm sprzężenia ekscytonowego oraz efekty *rozszczepienia Davydowa* w spolaryzowanych widmach uznano za niezależne od zmian temperatury. Ówczesne stosowane podejście było modelem czysto wibracyjnym, czyli milcząco pomijano istnienie elektronów i ich wpływ na ruchy oscylacyjne atomów.

Wyniki badań spektroskopowych, które prowadzone są już od wielu lat w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, pozwalają wnioskować, że wiele zjawisk fizycznych zachodzących w asocjatach wiązań wodorowych nie można wyjaśnić pomijając sprzężenie pomiędzy ruchami oscylacyjnymi i elektronowymi oraz strukturę elektronową molekuł. Ciekawym faktem jest to, że właściwości spektralne nawet tak prostego układu jak cykliczny dimer zależą od budowy elektronowej cząsteczek. Analiza efektów temperaturowych w widmach dimerów [143,144], czy też w widmach większych układów cyklicznych [162-164], pokazuje, że istnieją dwa konkurujące ze sobą typy oddziaływań ekscytonowych, sprzężenie „*bok-do-boku*” i „*ogon-do-głowy*”, a o ich względnym wkładzie w generowanie widma decyduje temperatura oraz właściwości elektronowe wodorowo powiązanych molekuł. Jeżeli oddziaływanie pomiędzy wiązaniami wodorowymi zachodzi zasadniczo „*poprzecz-przestrzeń*”, czyli mostki są sprzężone ze sobą „*bocznie*”, wtedy

uzyskiwane widma mają klasyczny rozkład intensywności gałęzi widmowych pasm  $\nu_{X-H}$ . Kiedy jednak dominuje drugi typ oddziaływania ekscytonowego, wtenczas wiązania wodorowe sprzęgają się „wokół cyklu” poprzez łatwo polaryzowalne elektrony  $\pi$ , a rejestrowane widmo w podczerwieni przypomina swoim kształtem widma liniowych układów wiązań wodorowych.

W przypadku układów liniowych widma również bardzo często różnią się rozkładem intensywności gałęzi widmowych pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, efektami temperaturowymi, a co chyba najbardziej istotne efektami polaryzacyjnymi. W spolaryzowanych widmach niektórych kryształów molekularnych, zawierających w sieci krystalicznej zygzakowate łańcuchy wiązań wodorowych, zauważono bardzo silne efekty dichroizmu liniowego „drugiego rodzaju”. Polegają one na tym, że w zakresie częstości pasma następuje skokowa zmiana własności polaryzacyjnych. W obrębie pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  gałęzie spektralne różnią się kierunkami wektorów dipolowych momentów przejść. Co ciekawe, takie efekty spektralne pojawiają się wyłącznie w widmach niskotemperaturowych, co jest niezgodne z przyjętymi pierwotnie założeniami **modelu ekscytonowego**. Należy również uwypuklić, że podobnych efektów polaryzacyjnych nie zaobserwowano w widmach układów cyklicznych, gałęzie widmowe pasm protonowych drgań rozciągających we wspomnianych widmach mają zawsze takie same właściwości dichroizmu liniowego (komponenty te nie różnią się kierunkami dipolowych momentów przejść).

Zatem badanie efektów dichroizmu liniowego będzie stanowić cenne źródło dodatkowych informacji o naturze oddziaływań ekscytonowych. Ustalenia wymaga również to, czy sposób sprzęgania się mostków wodorowych w łańcuchowych asocjatach zależy także od właściwości elektronowych wodorowo związanych molekuł oraz od temperatury, jak ma to miejsce w przypadku układów cyklicznych. Temperaturowo zależne efekty dichroizmu liniowego w widmach kryształów o „korzystnej” strukturze elektronowej cząsteczek wynikają najprawdopodobniej ze zmiany mechanizmu sprzężenia. Fakt ten byłby dowodem potwierdzającym prawidłowość modelu zakładającego zmienność parametrów wag statystycznych mechanizmów oddziaływań ekscytonowych typu „bok-do-boku” i typu „ogon-do-głowy”, wraz z temperaturą. Idąc dalej, konkurujące ze sobą oddziaływania ekscytonowe, **SS** i **TH**, w stanach wibracyjnie wzbudzonych wiązań wodorowych, można by uznać za zjawisko powszechne w przyrodzie i niezależne od geometrii rozkładu przestrzennego wiązań wodorowych.

W związku z powyższym nasuwają się następujące problemy i pytania wymagające rozwiązania oraz głębszej analizy:

- ✓ *Jakie są powody zmienności efektów dichroizmu liniowego i zmienności efektów temperaturowych w widmach kryształów z łańcuchami wiązań wodorowych w sieci krystalicznej?*
- ✓ *Jaki wpływ ma zmiana temperatury na wielkość efektów dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów, które zawierają łańcuchy wiązań wodorowych?*
- ✓ *W jaki sposób sprzęgają się ze sobą wiązania wodorowe w kryształach molekularnych o łańcuchowej strukturze sieci krystalicznej?*
- ✓ *Czy mechanizm generowania widm w podczerwieni łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych również zależy od struktury elektronowej molekuł i od panującej w otoczeniu temperatury?*
- ✓ *Czy struktura elektronowa wodorowo związanych cząsteczek określa temperaturową zależność efektów **rozszerzenia Davydowa** w widmach w podczerwieni łańcuchowych układów wiązań wodorowych?*
- ✓ *Czy dla cyklicznych i łańcuchowych układów wiązań wodorowych istnieje wspólny mechanizm oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi, który byłby niezależny od geometrii rozkładu przestrzennego wiązań wodorowych?*

Uzyskanie odpowiedzi na te pytania jest celem prezentowanej rozprawy doktorskiej.

### 3.2. Wybór modelowych układów molekularnych do badań spektroskopowych

Kryształy molekularne zawierające w sieci krystalicznej nieskończenie długie, zygzakowate łańcuchy wiązań wodorowych wykazują bardzo zróżnicowane właściwości spektralne. Opierając się na wnioskach, jakie wyciągnięto z badań spektroskopowych przeprowadzonych dla cyklicznych asocjatów wiązań wodorowych [143,144,162-164] można założyć, że przyczyny złożonych efektów temperaturowych i efektów dichroizmu liniowego w widmach łańcuchowych układów są również związane ze strukturą elektronową wodorowo związanych molekuł. A zatem dokonując wyboru związków chemicznych do badań

eksperymentalnych zwracano uwagę na to, aby wyselekcjonowane układy molekularne reprezentowały skrajne własności elektronowe. Ściślej mówiąc poszukiwano związków, które można by zaliczyć do jednej z poniższych grup:

- o pierwsza obejmuje łańcuchy wiązań wodorowych, które w bezpośrednim sąsiedztwie mostków mają zlokalizowane duże układy  $\pi$ -elektronowe, szczególnie istotny jest fakt, że grupa protonodonorowa X–H powinna być częścią takiego układu  $\pi$ -elektronowego, natomiast akceptorowy atom Y może również wchodzić w skład wspomnianego ugrupowania atomów, ale odgrywa to nieco mniejsze znaczenie,
- o druga reprezentuje łańcuchowe asocjaty mostków wodorowych, w których wiązania wodorowe nie są połączone bezpośrednio z dużymi, zdelokalizowanymi układami  $\pi$ -elektronowymi, ale mogą być obecne w ich sąsiedztwie, co najwyżej niewielkie układy  $\pi$ -elektronowe, takie jak grupa karbonylowa lub tiokarbonylowa.

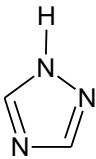
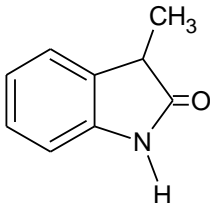
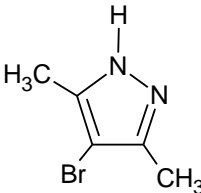
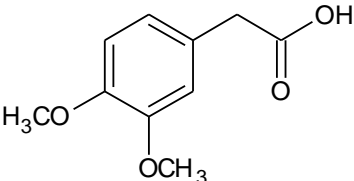
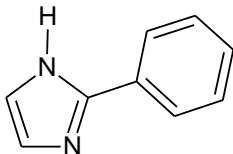
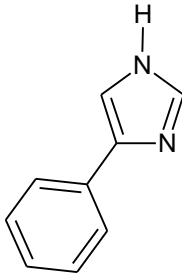
Dodatkowymi kryteriami, które należało uwzględnić dokonując doboru układów pomiarowych były następujące czynniki:

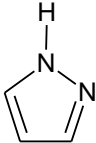
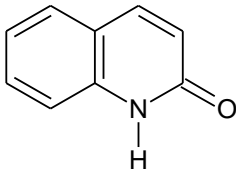
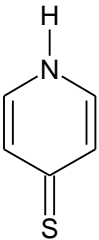
- o cząsteczki powinny mieć możliwie najprostszą budowę chemiczną i nie posiadać dodatkowych grup podstawnikowych dających pasma w podczerwieni w zakresie częstości drgań rozciągających wiązanie wodorowe (położenie pasm pochodzących od drgań grup C–H można zidentyfikować wykonując pomiar widma Ramana),
- o w sieci krystalicznej danego asocjatu występuje jeden typ wiązań wodorowych,
- o temperatura topnienia związku jest nie wyższa niż 250°C oraz jest on trwały w swojej temperaturze topnienia (nie ulega rozkładowi lub sublimacji),
- o związek nie powinien reagować z elementami aparatury pomiarowej.

Okazuje się, że układy molekularne spełniające wymienione wyżej założenia nie są tak liczne, jak można by przypuszczać, co z pewnością zawęży pole poszukiwań. Należy też zaznaczyć, że niektóre z wybranych związków były już kiedyś przedmiotem badań eksperymentalnych prowadzonych w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego [151,153]. Prace te miały na celu zgłębienie natury zjawiska „*samoorganizacji izotopowej H/D*” oraz zrozumienie mechanizmu „*dynamicznych oddziaływań kooperatywnych*” w układach wiązań wodorowych. Jednak nie podjęto w nich próby wyjaśnienia kilku bardzo zasadniczych problemów, między innymi nie wytłumaczono wpływu zmian temperatury na sposób sprzęgania się wiązań wodorowych, oraz nie podano źródła skomplikowanych efektów temperaturowych i polaryzacyjnych w widmach w podczerwieni łańcuchowych

asocjatorów, czy też fizycznych przyczyn wpływu struktury elektronowej molekuł i temperatury na wielkość efektów *rozszczepienia Davydowa*. Wybrane do badań spektroskopowych związki, ich wzory strukturalne i temperatury topnienia zaprezentowano w **Tabeli 3.2.1**.

**Tabela 3.2.1.** Zestawienie wybranych do badań związków chemicznych.

Nazwa związku	Akronim	Wzór strukturalny	Temperatura topnienia [°C]
1,2,4-triazol	124Tzl		119-121
3-metylo-2-oksindol	3MetOx		117-121
4-bromo-3,5-dimetylopirazol	4Br35DMPz		123-125
kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy	34DMPAA		96-98
2-fenylimidazol	2PhIdl		142-148
4-fenylimidazol	4PhIdl		128-131

pirazol	Pzl		67-70
chinolin-2(1H)-on	2HQ		198-199
4-tioporydon	4TPD		182-189

W ramach tej pracy doktorskiej zostaną także przedstawione właściwości spektralne zestawionych w **Tabeli 3.2.2** diamidów kwasu tereftalowego. Związki te będą rozpatrywane osobno, łatwo można zauważyć, że nie sposób zaklasyfikować ich do żadnej z opisanych wcześniej grup. W tym konkretnym przypadku w cząsteczkach duże układy  $\pi$ -elektronowe nie zawierają w swoim szkielecie molekularnym grup protonodonorowych. Z wykonanych struktur krystalograficznych wynika, że biegnące w sieci krystalicznej łańcuchy wiązań wodorowych połączone są za pomocą grup 1,4-fenylenowych [194-197]. Z uwagi na to, że kryształy tereftaloamidów posiadają dosyć charakterystyczną budowę sieci – pierścienie 1,4-fenylenowe nie są zlokalizowane „na drodze” łańcuchów wiązań wodorowych, ale pomiędzy tymi łańcuchami – zastanawiające jest to, w jaki sposób mostki wodorowe będą ze sobą oddziaływać w takich asocjatach, oraz czy na sposób tego oddziaływania może mieć wpływ rosnący łańcuch węglowy kolejnych analogów. Pomiary widm w podczerwieni z zastosowaniem światła spolaryzowanego przeprowadzone w szerokim zakresie temperatury, połączone z analizą efektów dichroizmu liniowego pozwolą ustalić mechanizm sprzęgania się wiązań wodorowych w tych układach.

Duże zainteresowanie aromatycznymi estroamidami otrzymanymi z naturalnych aminokwasów wynika z potencjalnych możliwości użycia ich w syntezie biodegradowalnych polimerów syntetycznych, które wykorzystywane są np. do produkcji szwów, implantów chirurgicznych, czy też nośników w inżynierii tkankowej [204-207]. Aby takie związki mogły znaleźć swoje zastosowanie w technice medycznej konieczna jest oczywiście znajomość ich podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych. Wiadomo, że obecność wiązań



wodorowych w strukturze chemicznej związku ma na nie zasadniczy wpływ. Wobec powyższego, badania spektroskopowe diamidów kwasu tereftalowego uzyskanych z estrów metylowych aminokwasów, mające na celu wyjaśnienie natury oddziaływań pomiędzy mostkami wodorowymi, wydają się być aktualnym problemem naukowym.

**Tabela 3.2.2.** Zestawienie wziętych do badań diamidów kwasu tereftalowego.

Nazwa związku (Akronim)	Wzór strukturalny	Temperatura topnienia [°C]
ester metylowy bistereftaloilo-bis-glicyny (Gly)	$\text{ROOC}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOR}$ (gdzie: R – grupa metylowa)	165
ester metylowy bistereftaloilo-bis-β-alaniny (β-Ala)	$\text{ROOC}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOR}$ (gdzie: R – grupa metylowa)	217
ester metylowy kwasu tereftaloilo-bis-4-aminobutanowego (GABA)	$\text{ROOC}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOR}$ (gdzie: R – grupa metylowa)	184
ester metylowy kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego (EACA)	$\text{ROOC}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOR}$ (gdzie: R – grupa metylowa)	147

### 3.3. Otrzymywanie pochodnych deuterowych badanych substancji

Pochodne deuterowe wybranych układów molekularnych, które przedstawiono w Tabeli 3.2.1, uzyskano poprzez rozpuszczenie substancji w niewielkiej ilości acetonu, wprowadzenie do tak przygotowanego roztworu wody ciężkiej, i odparowanie powstałej mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej (jeżeli związek w zadawalający sposób rozpuszczał się w wodzie ciężkiej, wówczas pomijano pierwszy etap). W celu otrzymania próbek o dużym stopniu wymiany izotopowej H/D opisane wyżej czynności należy czasami kilkakrotnie powtórzyć, choć nie zawsze jest to konieczne.

W wypadku pirazolu zmierzono widma czterech różnych izotopomerów: wodorowo powiązane układy zawierające w pierścieniu atomy wodoru (Pzl) lub deuteru (Pzl- $d_3$ ), oraz deuterowo związane układy posiadające w pierścieniu wodór (Pzl- $d_1$ ) bądź deuter (Pzl- $d_4$ ). Pochodną Pzl- $d_1$  otrzymano przez rozpuszczenie zakupionej substancji w D<sub>2</sub>O i odparowanie w temperaturze pokojowej pod obniżonym ciśnieniem. Natomiast w pełni deuterowany izotopomer Pzl- $d_4$  uzyskano ogrzewając roztwór pirazolu w D<sub>2</sub>O w reaktorze ciśnieniowym (około 230 °C, 15 atm., 12 godzin). Z kolei izotopomer Pzl- $d_3$  otrzymano odparowując roztwór Pzl- $d_4$  w H<sub>2</sub>O pod zmniejszonym ciśnieniem.

Deuterowane pochodne diamidów kwasu tereftalowego otrzymano przez rozpuszczenie substancji w CH<sub>3</sub>OD, a następnie odparowanie w temperaturze pokojowej, pod obniżonym ciśnieniem.

### 3.4. Metodyka pomiarów spektroskopowych

Pomiary widm w podczerwieni przeprowadzono dla polikrystalicznych próbek związków oraz dla specjalnie wychodowanych i przestrzennie zorientowanych monokryształów. Oczywiście biorąc pod uwagę tematykę niniejszej rozprawy doktorskiej należy podkreślić, że widma kryształów odgrywają kluczową rolę w zrozumieniu natury oddziaływań pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanach wibracyjnie wzbudzonych. Jest to związane z wysoce uporządkowaną budową wewnętrzną kryształów molekularnych i możliwością określenia kierunków wektorów wibracyjnych momentów przejść w mostkach wodorowych danego łańcucha. Nie rejestrowano natomiast widm w podczerwieni próbek ciekłych, gdyż w tej fazie wybrane związki nie posiadają łańcuchów wiązań wodorowych, ale mniejsze jednostki strukturalne.

Wszystkie widma w podczerwieni zamieszczone w tej pracy zmierzono metodą transmisyjną za pomocą spektrometru *Nicolet FT-IR Magna 560* (rozdzielczość 2 cm<sup>-1</sup>). Pomiary z zastosowaniem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego wykonano w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu (77K). Widma spolaryzowane zarejestrowano dla dwóch wzajemnie prostopadłych kierunków wektora pola elektrycznego (polaryzacja 0° i 90°), używając polaryzatora dla zakresu podczerwieni *Spectra-Tech*. Wyboru odpowiednich fragmentów monokrystalicznych i przestrzennej orientacji kryształów dokonano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego *Nikon Eclipse E200*. Obróbkę i analizę

otrzymanych widm wiązania wodorowego przeprowadzono wykorzystując w tym celu program komputerowy *Omnic*, wersja 5.2, zintegrowany ze spektrometrem.

Widma Ramana próbek 1,2,4-triazolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu, pirazolu oraz chinolin-2(1H)-onu zarejestrowano w temperaturze pokojowej, przy użyciu przystawki (*Raman Accessory*) do pomiarów widm ramanowskich do spektrometru *Nicolet FT-IR Magna 560* (rozdzielczość  $2\text{ cm}^{-1}$ ). Wspomniana przystawka zaopatrzona jest w laser neodymowy pracujący przy częstotliwości linii  $9600\text{ cm}^{-1}$ .

Widma Ramana polikrystalicznych próbek 3-metylo-2-oksindolu mierzono w temperaturze 293K, z zastosowaniem spektrometru Bio-Rad FTS-175C FT-IR, który wyposażony jest w laser Nd:YAG emitujący promieniowanie o długości 1064 nm, pomiar wykonano przy rozdzielczości  $1\text{ cm}^{-1}$ .

Widma Ramana kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego zarejestrowano w temperaturze 293K, stosując spektrometr *LabRam* firmy *Horiba* sprzężony z mikroskopem konfokalnym, zaopatrzony w laser argonowy pracujący w zakresie światła widzialnego, przy długości fali linii wzbudzającej 514 nm (rozdzielczości  $3\text{ cm}^{-1}$ ).

Widma Ramana 2-fenyloimidazolu, 4-fenyloimidazolu oraz diamidów kwasu tereftalowego zarejestrowano w temperaturze pokojowej, wykorzystując spektrometr ramanowski sprzężony z mikroskopem konfokalnym typu DXR™2xi Raman Imaging Microscope. Przy pomiarze widm zastosowano rozdzielczość równą  $2\text{ cm}^{-1}$ , a długość linii wzbudzającej wynosiła 633 nm dla 2-fenyloimidazolu, oraz 532 nm dla 4-fenyloimidazolu i diamidów kwasu tereftalowego

### **3.5. Przygotowywanie polikrystalicznych próbek wybranych związków chemicznych do badań spektroskopowych metodą pastylek KBr**

Do przygotowania pastylki zawierającej badaną substancję wykorzystywano bromek potasu (związek ten przepuszcza promieniowanie podczerwone aż do  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Aby sporządzić taką pastylkę odważono 150 mg KBr i 2 mg wybranego związku, następnie odważkę bromku potasu i analizowanej substancji przeniesiono do czystego, suchego moździerza i ucierano aż do otrzymania równomiernego rozdrobnienia. Tak uzyskaną mieszaninę umieszczono w specjalnej matrycy i sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej. Przeźroczystą, polikrystaliczną pastylkę przeniesiono do metalowej obejmy, gdzie próbka ulokowana była pomiędzy dwoma okienkami wykonanymi z fluorku wapnia. W następnej

kolejności obejmę umieszczono w przystawce niskotemperaturowej i wykonano pomiar widma w temperaturze pokojowej i temperaturze ciekłego azotu. Tłem dla tego pomiaru było widmo pastylki czystego bromku potasu zmierzone w takich samych warunkach, jakie zastosowano dla próbki.

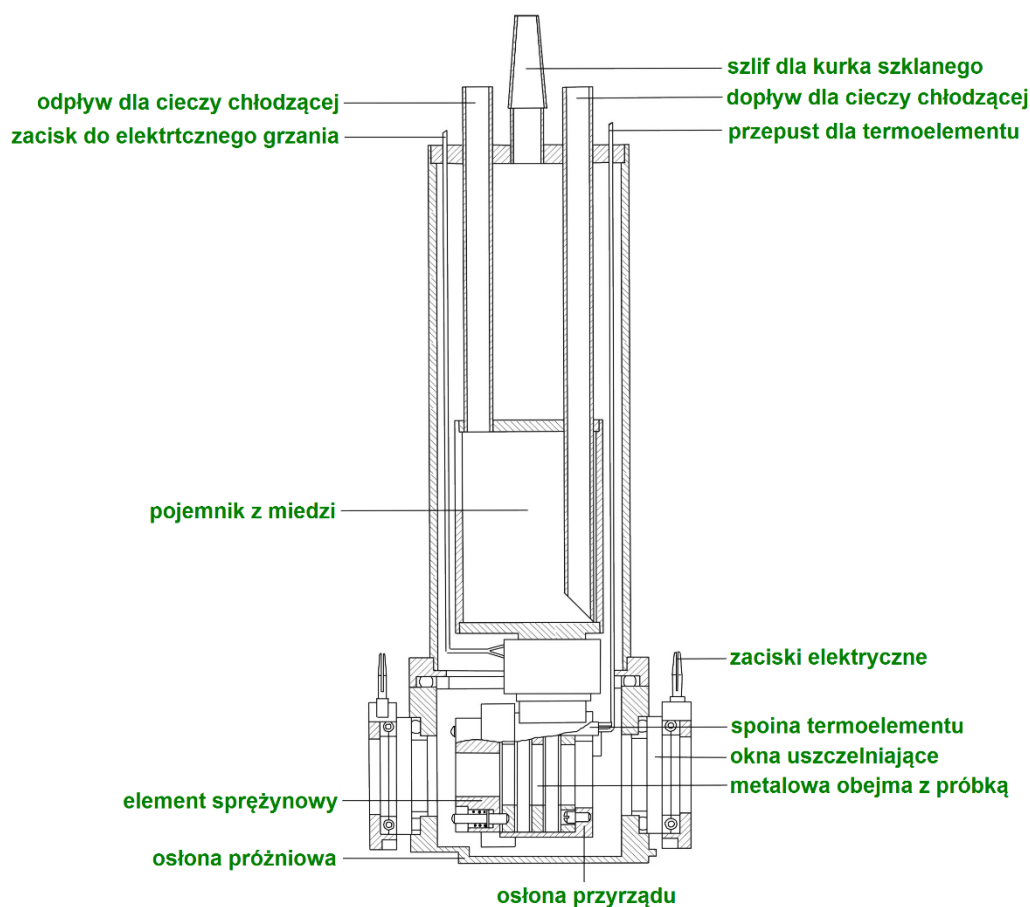
### 3.6. Otrzymywanie monokrystalicznych próbek badanych układów molekularnych

Monokryształy rozpatrywanych substancji chemicznych nadają się do badań spektroskopowych, gdy ich absorbanca w temperaturze pokojowej nie przekracza 1. Hodowla tak cienkich monokryształów oparta była na powolnym schładzaniu filmu cieczowego, który otrzymano topiąc w odpowiednio dobranych warunkach polikryształ danego związku chemicznego.

Przygotowanie próbki monokrystalicznej rozpoczęto od umieszczenia niewielkiej ilości analizowanego związku pomiędzy niehigroskopijnymi płytkami wykonanymi z fluorku wapnia, które w następnej kolejności umiejscowiono w metalowej obejmie. Sporządzony układ ogrzewano na piecyku elektrycznym połączonym z autotransformatorem, co ułatwiło regulację temperatury i dokładniejsze kontrolowanie szybkości ogrzewania. Kiedy cała ilość wziętej do badań substancji uległa stopieniu dociśnięto okienka  $\text{CaF}_2$  poprzez dokręcenie śrub metalowej obejmy, i uzyskano w ten sposób cienki film cieczowy, który pozostawiono do powolnego ochłodzenia i krystalizacji. Powstałe monokryształy charakteryzowały się różną barwą, a więc i różną grubością. Przed przystąpieniem do pomiaru widma należało wyszukać odpowiedni monokryształ i dokonać jego przestrzennej orientacji, w tym celu wykorzystano mikroskop polaryzacyjny (*Nikon Eclipse E200*). Jeżeli fragment monokrystaliczny wygaszał równomiernie światło na całym wybranym obszarze, wówczas ograniczano go za pomocą metalowej diafragmy z otworem o średnicy 1,5 mm i całość unieruchamiano dokręcając śruby obejmy. Przygotowaną próbkę przenoszono następnie do przystawki niskotemperaturowej i rejestrowano widmo w podczerwieni.

### 3.7. Pomiary widm w podczerwieni w szerokim zakresie temperatur

Wykonując pomiary widm pastylek KBr lub próbek monokrystalicznych w szerokim zakresie temperatury wykorzystywano specjalną przystawkę niskotemperaturową (kriostat azotowy), której schemat przedstawiono na **Rys. 3.7.1**.



**Rys. 3.7.1.** Schemat budowy przystawki niskotemperaturowej.

Po umieszczeniu próbki w kriostacie i zmontowaniu wszystkich elementów przyrządu, przenoszono go na ławę optyczną, która zaopatrzona była w dwie śruby przesuwające się w płaszczyźnie pionowej i poziomej. Przy pomocy tych śrub ustalano optymalne położenie próbki względem padającej wiązki promieniowania podczerwonego. Następnie należało usunąć powietrze z komory pomiarowej, uzyskiwano to przez podłączenie do przystawki pompy próżniowej. Komora pomiarowa wyposażona była w dwa okienka uszczelniające wykonane z chlorku sodu, aby zapobiec skraplaniu się na ich powierzchni pary wodnej i ich zmętnieniu, podczas rejestrowania widm były one stale ogrzewane za pomocą piecyków.

W pierwszej kolejności mierzono widma w temperaturze pokojowej dla światła niespolaryzowanego i światła o dwóch prostopadłych kierunkach polaryzacji (rzecz jasna światło spolaryzowane stosowano tylko dla pomiarów widm próbek monokrystalicznych). Potem przystępowano do schładzania układu pomiarowego do temperatury 77K, w tym celu dolewano przez pewien czas kolejne porcje ciekłego azotu do wnętrza kriostatu. W międzyczasie wykonywano kontrolne pomiary widm, jeśli dwa następujące po sobie

pomiary nie różniły się to zakładano, że próbka osiągnęła temperaturę 77K. Utrzymanie tej temperatury było możliwe dzięki systematycznemu dolewaniu azotu. Dla schłodzonej próbki również rejestrowano widma z użyciem światła niespolaryzowanego i spolaryzowanego.

## Rozdział IV.

# BADANIA SPEKTRALNE W ZAKRESIE PODCZERWIENI KRYSZTAŁÓW 1,2,4-TRIAZOLU I 3-METYLO-2-OXSINDOLU

---

### 4.1. Wprowadzenie

Eksperyment polegający na pomiarach spolaryzowanych widm w podczerwieni przestrzennie zorientowanych kryształów molekularnych umożliwia otrzymanie najbardziej kompletnych informacji na temat mechanizmów sprzęgania się wiązań wodorowych. Taki pomysł badania mostków wodorowych okazał się jak najbardziej trafiony, gdyż analizowanie widm nawet tak prostych asocjatów jak cykliczne dimery, pozwoliło zauważyć istnienie efektów spektralnych, które rzuciły nowe światło na naturę wiązania wodorowego, jako zjawiska przyrodniczego [53,150]. Do nowych efektów zalicza się opisane wcześniej „dynamiczne oddziaływania kooperatywne”, oraz zjawisko „samoorganizacji izotopowej  $H/D$ ”. Te odkrycia podkreślają znaczącą rolę wibronowego sprzężenia pomiędzy ruchami oscylacyjnymi protonów a ruchami elektronowymi w mechanizmie generowania widm w podczerwieni. Oczywiście jest też to, że na strukturę subtelną widma wiązania wodorowego znaczny wpływ powinny wywierać wibracyjne oddziaływania ekscytonowe (efekty *rozszczepienia Davydowa*). Pierwotnie mechanizm sprzężenia Davydowa uznano za niezmienny w szerokim zakresie temperatury, taki sposób myślenia został zaczerpnięty z podstaw klasycznej *teorii molekularnych ekscytonów*, którą stosowano do analizy widm elektronowych kryształów węglowodorów aromatycznych [119].

W niniejszym rozdziale przedmiotem rozważań są widma w podczerwieni kryształów 1,2,4-triazolu (124Tzl) i 3-metylo-2-oksindolu (3MetOx), zmierzone w temperaturach 293K i 77K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Spektralne właściwości tych dwóch różnych wodorowo związanych układów, zawierających w swych sieciach krystalicznych łańcuchy wiązań wodorowych, zależne są od elektronowej struktury danego układu molekularnego. Wniosek ten można wysnuć na podstawie wstępnych badań spektroskopowych, które wykazały, że wpływ zmiany temperatury na kształt struktury subtelnej widma jest silnie powiązany ze strukturą elektronową związku. Ponadto należy zaznaczyć w tym miejscu, że w spolaryzowanych widmach 1,2,4-triazolu występują zależne od temperatury efekty *rozszczepienia Davydowa*, natomiast w widmach 3-metylo-2-oksindolu takie efekty polaryzacyjne są praktycznie niezauważalne. Obserwacji tych w żaden sposób nie da się

wyjaśnić bazując na założeniach wspomnianej *teorii ekscytonowej*. Można przypuszczać jedynie, że oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi w badanych układach molekularnych zachodzą na dwa różne sposoby. Wydaje się, że ustalenie mechanizmów tych oddziaływań powinno ułatwić wytłumaczenie fizycznych przyczyn efektów dichroizmu liniowego, które obecne są wyłącznie w spolaryzowanych widmach łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych. Problem ten będzie poruszony w dalszej części prezentowanej rozprawy doktorskiej.

#### 4.2. Struktura krystalograficzna 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu [170-175]

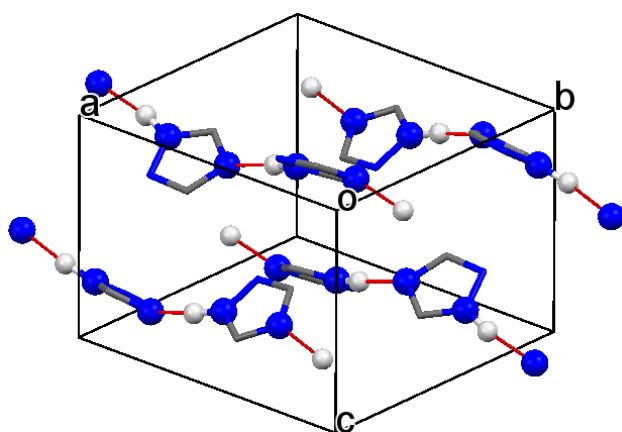
Badane związki, czyli 1,2,4-triazol i 3-metylo-2-oksindol, zostały zakupione w firmie *Sigma-Aldrich*. Stopień czystości tych związków był wysoki, dlatego układy te nie musiały być poddane dodatkowemu oczyszczaniu przez krystalizację z roztworu. 1,2,4-triazol krystalizuje w układzie rombowym o grupie symetrii przestrzennej *Pbca*, z kolei 3-metylo-2-oksindol należy do układu jednoskośnego i grupy symetrii przestrzennej *P21/n*, obydwa związki posiadają w sieci krystalicznej nieskończenie długie, zygzakowate łańcuchy mostków wodorowych. W **Tabeli 4.2.1** zamieszczono podstawowe dane krystalograficzne omawianych związków chemicznych.

**Tabela 4.2.1.** Parametry sieci krystalicznej 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu.

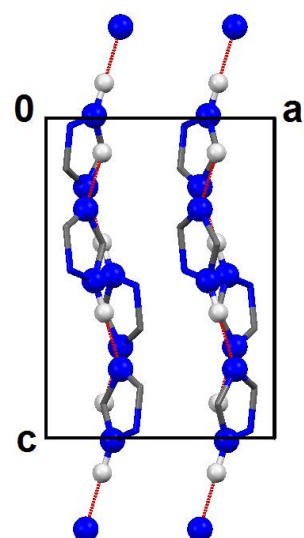
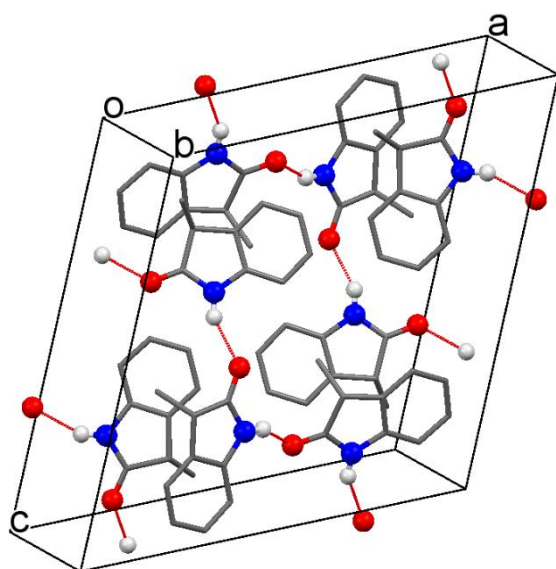
Dane krystalograficzne	1,2,4-triazol	3-metylo-2-oksindol
układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny
grupa przestrzenna	<i>Pbca</i>	<i>P21/n</i>
Z	8	8
parametry komórki elementarnej:		
<i>a</i> [Å]	9,717(4)	14,2690(3)
<i>b</i> [Å]	9,304(4)	7,8390(10)
<i>c</i> [Å]	6,912(4)	14,8458(4)
$\alpha$ , $\gamma$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	111,676(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	624,893	1543,15(6)

Na umieszczonych poniżej rysunkach ukazano rozmieszczenie zygzakowatych łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu, natomiast **Tabela 4.2.2** zawiera parametry geometrii mostków wodorowych (odległości pomiędzy atomami tworzącymi wiązanie wodorowe i kąt wiązania).





Rys. 4.2.1. Komórka elementarna 124Tzl.

Rys. 4.2.2. Rzut sieci krystalograficznej 124Tzl na płaszczyznę *ac*.

Rys. 4.2.3. Komórka elementarna 3MetOx.

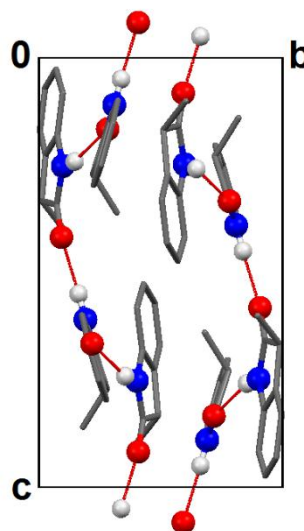
Rys. 4.2.4. Rzut sieci krystalograficznej 3MetOx na płaszczyznę *bc*.

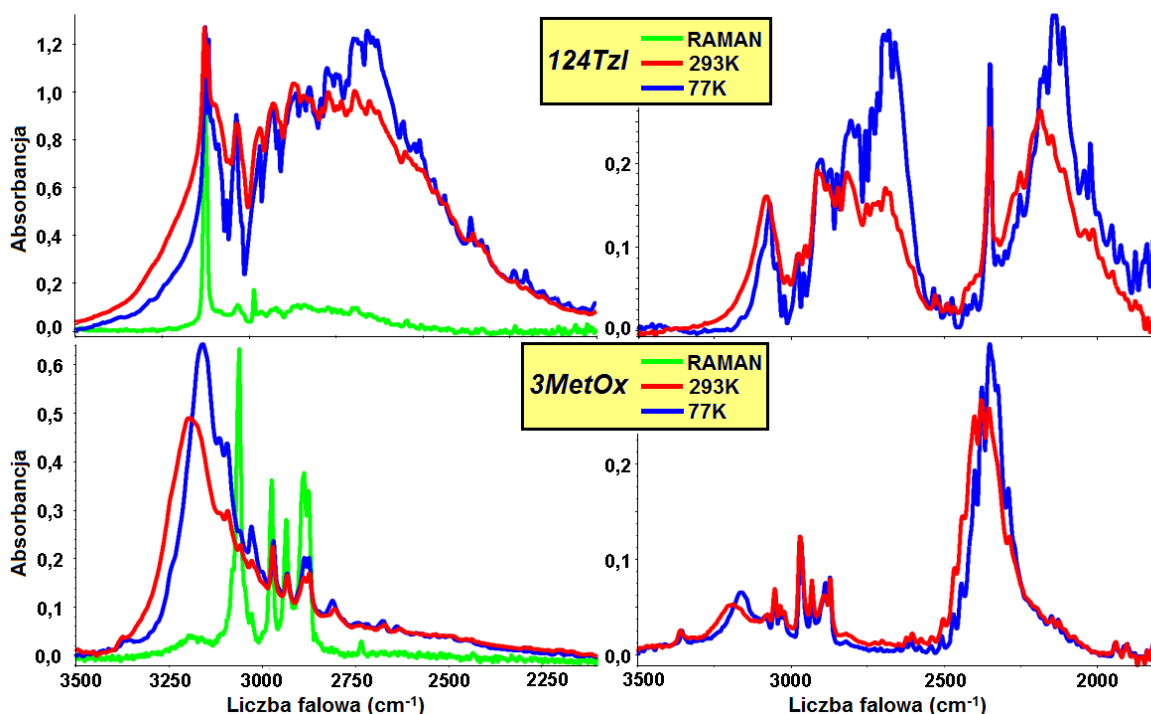
Tabela 4.2.2. Geometria wiązania wodorowego w kryształach.

1,2,4-triazol		3-metylo-2-oksindol	
N–H (Å)	1,044	N–H (Å)	0,878
H···N(Å)	1,782	H···O(Å)	1,965(14) 1,975(14)
N···N (Å)	2,812	N···O (Å)	2,7742(14) 2,7974(13)
N–H···N (°)	168,21	N–H···O (°)	152,7(12) 154,2(12)

#### 4.3. Efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni polikrystalicznych próbek 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu

Badania spektroskopowe rozpoczęto od pomiarów widm polikrystalicznych próbek 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu. Widma te zmierzono dla czystego izotopowo związku i pochodnej deuterowej metodą pastylek KBr, w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . „Szczątkowe” pasma  $\nu_{N-H}$  charakteryzują się następującym stopniem wymiany izotopowej H/D: 20-10% H i 80-90% D dla 124Tzl, oraz 20-40% H i 80-60% D dla 3MetOx. Widma Ramana polikrystalicznych próbek rejestrowano, aby zidentyfikować położenie pasm  $\nu_{C-H}$ , co ułatwiło późniejszą analizę widm w podczerwieni.

Otrzymane widma w podczerwieni wiązań wodorowych obecnych w analizowanych związkach składają się z dwóch gałęzi spektralnych: w widmach 1,2,4-triazolu gałąź krótkofalowa znajduje się w zakresie częstotliwości 3400-2900  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast gałąź długofalowa w zakresie 2900-2500  $\text{cm}^{-1}$ ; w przypadku widm 3-metylo-2-oksindolu gałąź krótkofalowa zlokalizowana jest w przedziale częstotliwości 3400-3100  $\text{cm}^{-1}$ , a gałąź długofalowa w przedziale 3100-2700  $\text{cm}^{-1}$ .



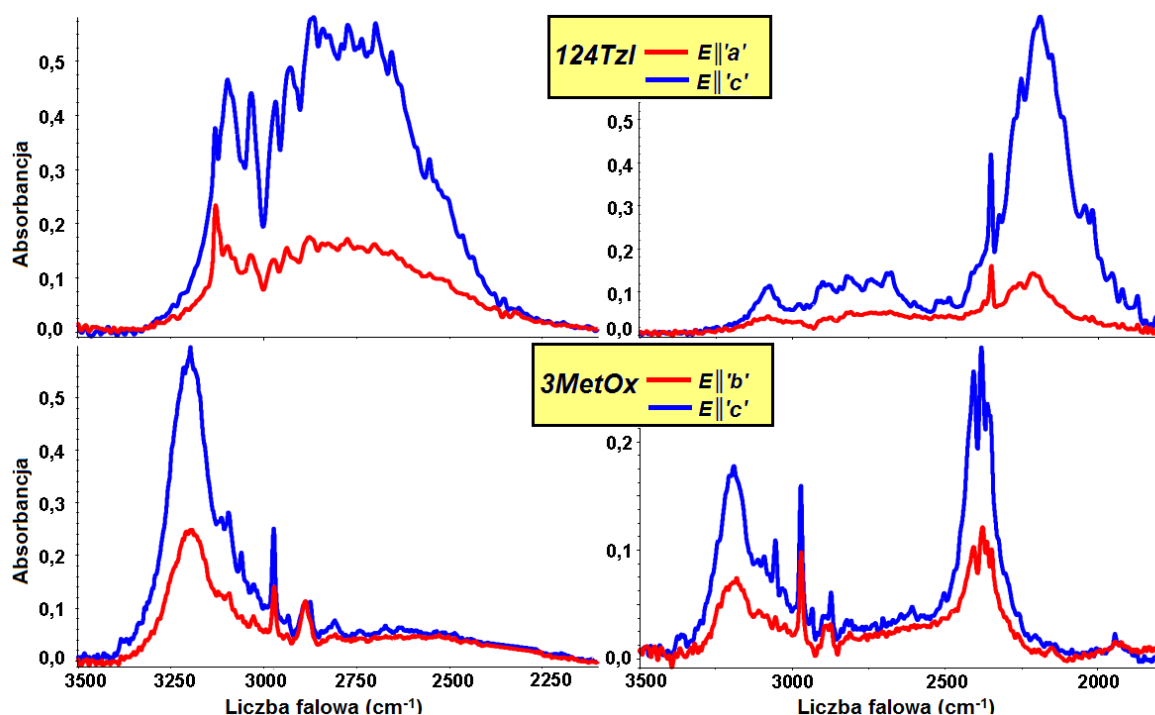
**Rys. 4.3.1.** Widma polikrystalicznych próbek 124Tzl i 3MetOx, zmierzone metodą pastylek KBr w temperaturze 77K i 293K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widma Ramana polikrystalicznej próbek 124Tzl i 3MetOx, w zakresie częstości pasma  $\nu_{C-H}$ . Efekty temperaturowe w widmach.

Porównując widma 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu zamieszczone na **Rys. 4.3.1** można dostrzec istotną różnicę pomiędzy kształtem konturów pasm i dosyć skomplikowany efekt temperaturowy. W widmie izotopowo czystej i deuterowanej pochodnej 124Tzl długofalowa gałąź pasma protonowych i deutronowych drgań rozciągających,  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , posiada większą intensywność niż gałąź krótkofalowa. Obniżenie temperatury układu pomiarowego do 77K powoduje znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , w porównaniu do składowej krótkofalowej. Tymczasem w widmie polikrystalicznej próbki 3MetOx krótkofalowa gałąź pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  ma większą intensywność niż komponenta długofalowa, sytuacja taka ma miejsce zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w 77K. Obniżenie temperatury przyczynia się więc do proporcjonalnego wzrostu intensywności całego pasma.

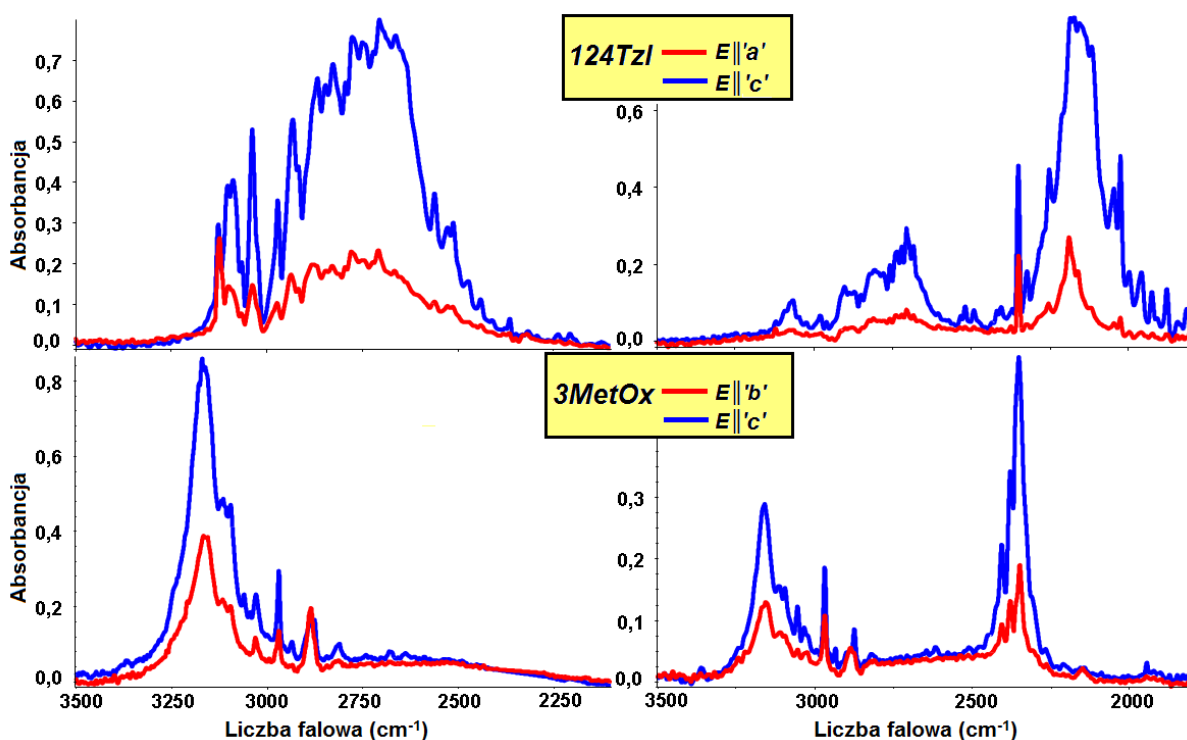
#### 4.4. Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach monokryształów 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu

W spolaryzowanych widmach czystych izotopowo i izotopowo rozcieńczonych monokryształów 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu również występują dość złożone efekty temperaturowe, podobne do tych, jakie zaobserwowano w widmach próbek polikrystalicznych. Wpływ temperatury na strukturę subtelnej najbardziej intensywniej składowej polaryzacyjnej widma w podczerwieni 124Tzl i 3MetOx, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , przedstawiono na **Rys. 4.4.3**. W przypadku 124Tzl spadek temperatury układu z 293K do 77K sprawia, że w widmie zauważa się znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  w porównaniu do intensywności gałęzi krótkofalowej, równocześnie te dwie gałęzie spektralne stają się węższe (**Rys. 4.4.1-4.4.3**). Zupełnie odmienny jakościowo efekt temperaturowy można dostrzec w widmie monokrystalicznej próbki 3MetOx. W widmach tego związku, które zmierzono w temperaturze 293K, gałąź krótkofalowa pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  ma większą intensywność niż składowa długofalowa (**Rys. 4.4.1, 4.4.3**), a gdy temperatura obniża się do 77K intensywności obu tych składowych wzrastają prawie proporcjonalnie, jednak nadal gałąź krótkofalowa ma większą intensywność niż gałąź długofalowa (**Rys. 4.4.2, 4.4.3**).

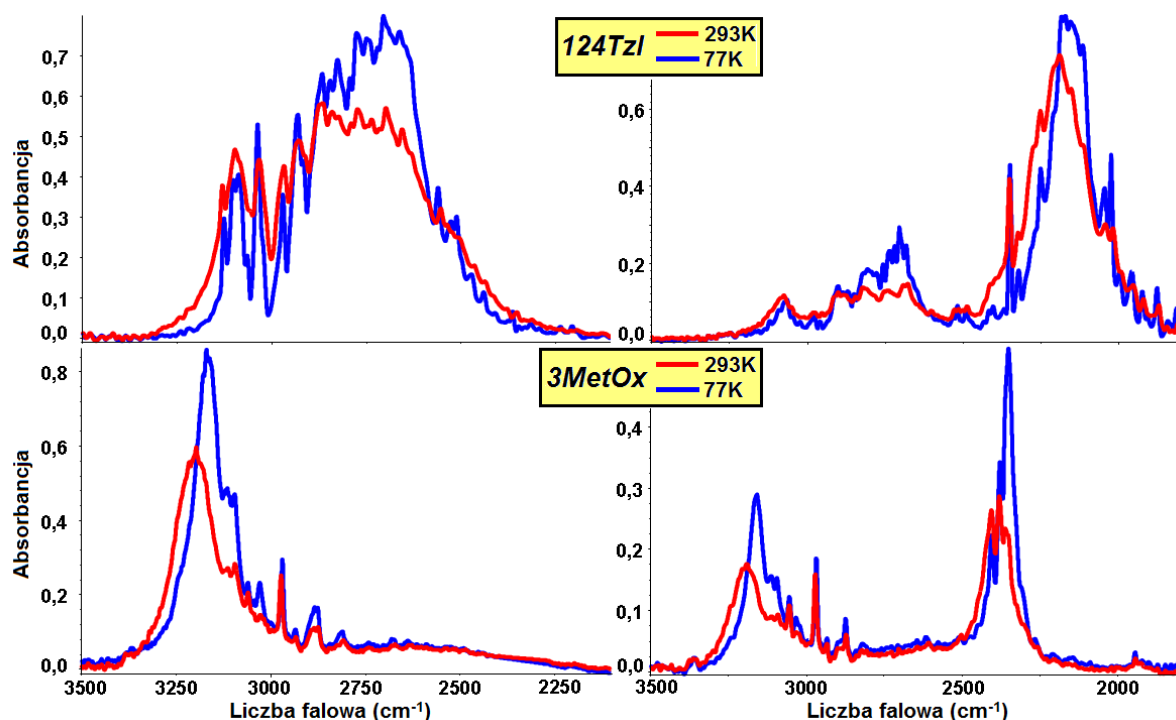
Efekty dichroizmu liniowego „*pierwszego rodzaju*” pojawiające się w widmach spolaryzowanych kryształów, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ , związane są



**Rys. 4.4.1.** Spolaryzowane widma w podczerwieni czystych izotopowo i rozcieńczonych izotopowo monokryształów  $^{124}\text{TzI}$  (10% H i 90% D) i  $3\text{MetOx}$  (35% H i 65% D), zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ .



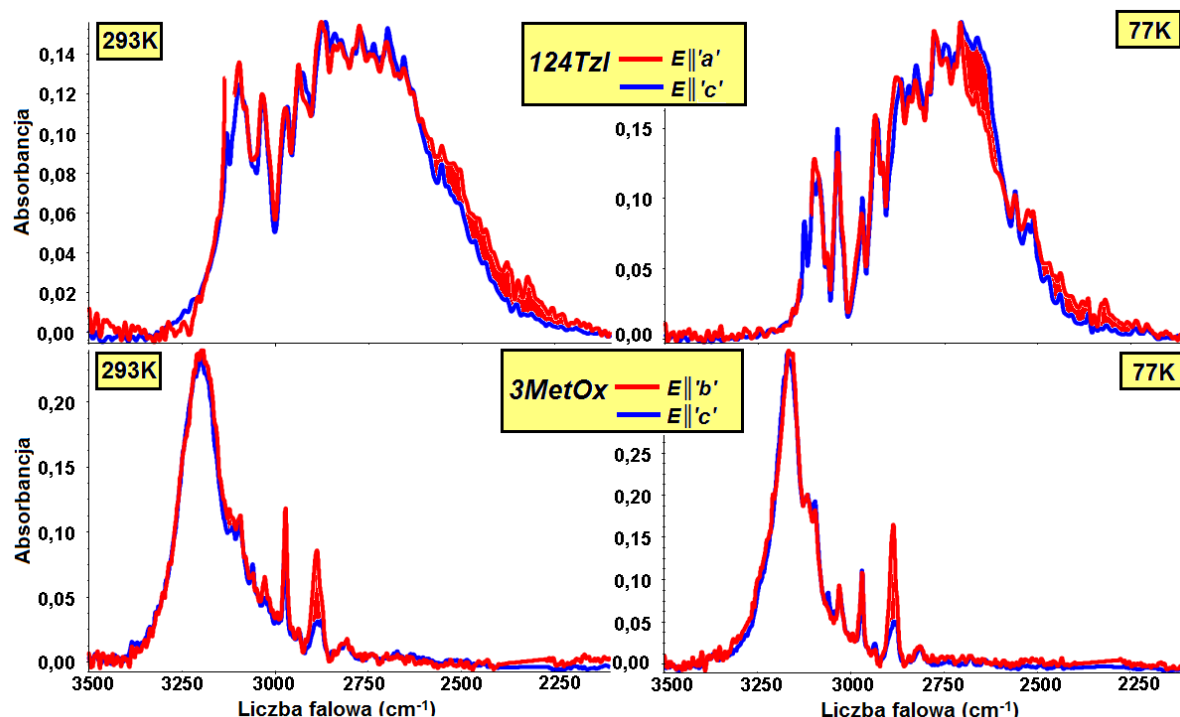
**Rys. 4.4.2.** Spolaryzowane widma w podczerwieni czystych izotopowo i rozcieńczonych izotopowo monokryształów  $^{124}\text{TzI}$  (10% H i 90% D) i  $3\text{MetOx}$  (35% H i 65% D), zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  i  $\nu_{\text{N-D}}$ .



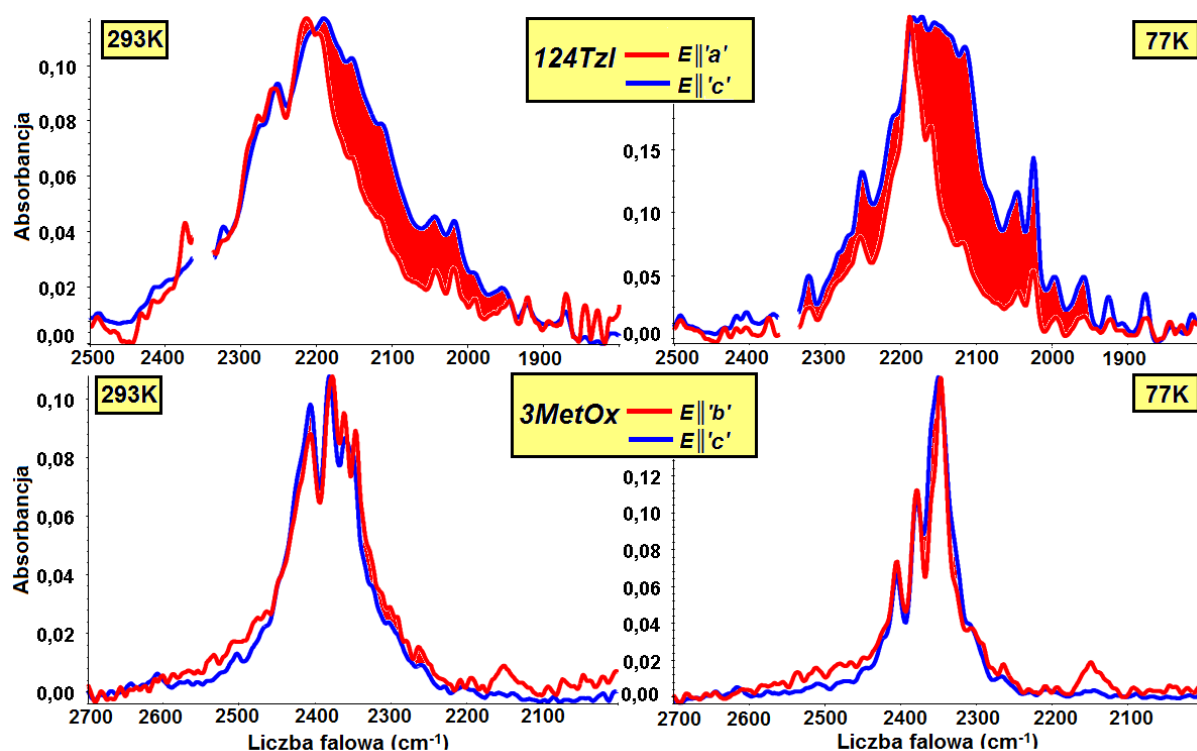
**Rys. 4.4.3.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widm w podczerwieni monokryształów 124Tzl i 3MetOx, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .

z orientacją wektora pola elektrycznego wiązki promieniowania względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. W kryształach molekularnych wektory dipolowych momentów przejść mają ściśle określone kierunki, zastosowanie promieniowania spolaryzowanego pozwala uzyskać wzbudzenie określonych przejść. Najbardziej intensywna składowa widma spolaryzowanego jest wzbudzana, gdy wektor  $\vec{E}$  jest równoległy do łańcuchów mostków wodorowych. Natomiast zdecydowanie słabsze komponenty widma uzyskuje się, kiedy wektor natężenia pola elektrycznego jest ułożony prostopadłe do łańcuchów wiązań wodorowych. Ten podstawowy efekt polaryzacyjny jest obecny we wszystkich widmach spolaryzowanych 124Tzl i 3MetOx, czyli w tych, które zmierzono w temperaturze 293K oraz w 77K (**Rys. 4.4.1, 4.4.2**).

Efekty polaryzacyjne „*drugiego rodzaju*” charakteryzują się nieproporcjonalnym rozkładem intensywności gałęzi widmowych w spolaryzowanych widmach, które zarejestrowano dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych kierunków polaryzacji. Wynikają one z tego, że dla światła o różnych polaryzacjach (np. polaryzacjach  $0^\circ$  i  $90^\circ$ ) wektory dipolowych momentów przejść mają różne ułożenie w przestrzeni. Wpływ temperatury na efekty *rozszerzenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach badanych kryształów 124Tzl i 3MetOx pokazano na **Rys. 4.4.4** i **Rys. 4.4.5**. Efekty dichroizmu



**Rys. 4.4.4.** Zależne od temperatury efekty *rozszerzenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów 124Tzl i 3MetOx, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-H}$ . Komponenty polaryzacyjne z Rys. 4.4.1 i 4.4.2 zostały narysowane w pełnej skali. W widmach 124Tzl pasma  $\nu_{C-H}$  zostały wycięte.



**Rys. 4.4.5.** Wpływ temperatury na efekty *rozszerzenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach 124Tzl i 3MetOx, zmierzonych w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-D}$ . Komponenty polaryzacyjne z Rys. 4.4.1 i 4.4.2 zostały narysowane w pełnej skali. W widmach 124Tzl pasma  $\nu_{C-H}$  zostały wycięte.



liniowego „*drugiego rodzaju*” można zauważyć w niskotemperaturowych widmach 124TzI, jednak w widmach, które zmierzono w temperaturze pokojowej ten efekt spektralny jest stosunkowo słaby. Z kolei w przypadku 3MetOx efekty *rozszerzenia Davydowa* są praktycznie nieobecne w spolaryzowanych widmach monokryształów tego związku.

Właściwości spektralne kryształów 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu są więc zupełnie odmienne, pomimo podobnych jednostek strukturalnych, jakimi są zygzakowate łańcuchy wiązań wodorowych.

#### 4.5. Struktura elektronowa molekuł a efekty temperaturowe w widmach łańcuchów wiązań wodorowych

Dla cyklicznych układów wiązań wodorowych został udowodniony bezpośredni związek pomiędzy strukturą elektronową cząsteczek danego związku chemicznego a jego właściwościami spektralnymi [143,162,163,176]. Za mechanizm generowania widm odpowiedzialne są dwa typy sprzężenia ekscytonowego: oddziaływanie „*bok-do-boku*” i silne sprzężenie „*ogon-do-głowy*”. Stąd wypływa wniosek, że kształt pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  jest związany ze sposobem, w jaki zachodzą wibracyjne oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w układzie cyklicznym. Podsumowując podstawowe właściwości pasm  $\nu_{X-H}$  w widmach łańcuchów wiązań wodorowych i ich związek ze strukturą elektronową molekuł, można wyróżnić następujące prawidłowości:

- W przypadku asocjatów tworzących grupę „*A*”, których cząsteczki zbudowane są z dużych, zdelokalizowanych układów  $\pi$ -elektronowych, połączonych bezpośrednio z wiązaniami wodorowymi, gałąź długofalowa pasm  $\nu_{X-H}$  zmierzonych w szerokim zakresie temperatury jest intensywniejsza niż gałąź wysokiej częstotliwości. W widmach niskotemperaturowych pojawiają się charakterystyczne efekty *rozszerzenia Davydowa* różnicujące właściwości spektralne pasm  $\nu_{X-H}$  i silne efekty dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*” różnicujące właściwości spektralne gałęzi widmowych.
- Natomiast drugą grupę, czyli grupę „*B*” stanowią łańcuchy mostków wodorowych, w których duże układy  $\pi$ -elektronowe nie są zlokalizowane w bezpośrednim sąsiedztwie wiązań wodorowych, a w widmach zmierzonych w 293K i 77K, gałąź krótkofalowa pasma  $\nu_{X-H}$  jest intensywniejsza niż gałąź niskiej częstotliwości, nie zauważa się także efektów dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*”.

Do uproszczonego opisu oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanach wibracyjnie wzbudzonych stosowano **model dipol-dipolowy** (Tabela 4.5.1). Według tego modelu w łańcuchowych asocjatach oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi zachodzą zawsze „poprzez-przestrzeń”, a za właściwości spektralne są odpowiedzialne mniejsze jednostki strukturalne sieci krystalicznej,

**Tabela 4.5.1.** Geometria dimerów wiązań wodorowych a właściwości spektralne kryształów molekularnych w zakresie częstotliwości pasma protonowych drgań rozciągających.

protonowe drganie normalne	symetria drgania normalnego	wzajemne ułożenie wektorów wibracyjnych momentów przejść	znak parametru oddziaływania ekscytonowego typu dipol-dipol	charakterystyka gałęzi spektralnej pasma $\nu_{X-H}$
<b>quasi-liniowy dimer</b>				
	drganie „w fazie”		minus	intensywna gałąź długofalowa
	drganie „w przeciw-fazie”		plus	mniej intensywna gałąź krótkofalowa
<b>dimer o quasi-antytrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych</b>				
	drganie „w fazie”		minus	mniej intensywna gałąź długofalowa
	drganie „w przeciw-fazie”		plus	intensywna gałąź krótkofalowa
<b>dimer o quasi-równoległym ułożeniu wiązań wodorowych</b>				
	drganie „w fazie”		plus	intensywna gałąź krótkofalowa
	drganie „w przeciw-fazie”		minus	mniej intensywna gałąź długofalowa



takie jak quasi-liniowy dimer, bądź dimer o quasi-równoległym lub quasi-anty równoległym ułożeniu wiązań wodorowych. W widmach w podczerwieni pasmo protonowych drgań rozciągających może być traktowane jako superpozycja dwóch pasm składowych, przy czym należy podkreślić, że każda z tych składowych ma inne pochodzenie i jest generowana przez drganie o innym typie symetrii (drganie „*w fazie*” lub drganie „*w przeciw-fazie*”).

Opierając się na *przybliżeniu dipol-dipolowym* nie można jednak wyjaśnić kolejności występowania gałęzi spektralnych w pasmach  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ , oraz złożonych efektów temperaturowych, a co najważniejsze efektów *rozszerzenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach kryształów należących do grupy „A”. Pozwala to stwierdzić, że wiązania wodorowe w kryształach molekularnych grupy „A” i „B” sprzęgają się w inny sposób, a to znajduje swoje odzwierciedlenie we właściwościach spektralnych tych układów.

Przeprowadzone niedawno dla układów cyklicznych (dimerów, trimerów oraz tetramerów) badania spektroskopowe dowodzą, że oddziaływania ekscytonowe nie zawsze odbywają się jedynie „*poprzez-przestrzeń*”, ale mogą również zachodzić z udziałem elektronów wiązania wodorowego i szkieletu molekularnego [143,144,162-164]. Wyniki te nie są sprzeczne z *teorią molekularnych ekscytonów*, ponieważ zgodnie z jej założeniami całki oddziaływań ekscytonowych mogą zależeć także od współrzędnych elektronowych.

#### 4.6. Model oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanie wzbudzonym protonowych drgań rozciągających w układach łańcuchowych

Podkreślono już, że wiązania wodorowe w kryształach molekularnych mogą się sprzęgać nie tylko w wyniku *oddziaływań dipol-dipolowych*, ale także i za pośrednictwem łatwo polaryzowalnych elektronów  $\pi$ . Nafie w swojej pracy opublikowanej kilkanaście lat temu wskazał, że w przypadku niektórych związków chemicznych o szczególnej strukturze elektronowej, protonowe drgania rozciągające mogą indukować prąd elektronowy oscylujący wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych lub cyklicznego dimeru [177]. Jednak w rzeczywistości tylko całkowicie symetryczne drgania mogą skutecznie indukować ten prąd elektronowy, natomiast drgania niepełnosymetryczne są nieaktywne w tym mechanizmie, ponieważ prąd wygenerowany w każdym indywidualnym mostku wodorowym zanika w dimerze.

Uwzględniając mechanizm oddziaływania ekscytonowego pomiędzy vibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi, zygzakowate łańcuchy wiązań wodorowych w sieci krystalicznej można traktować na dwa niżej przedstawione sposoby:

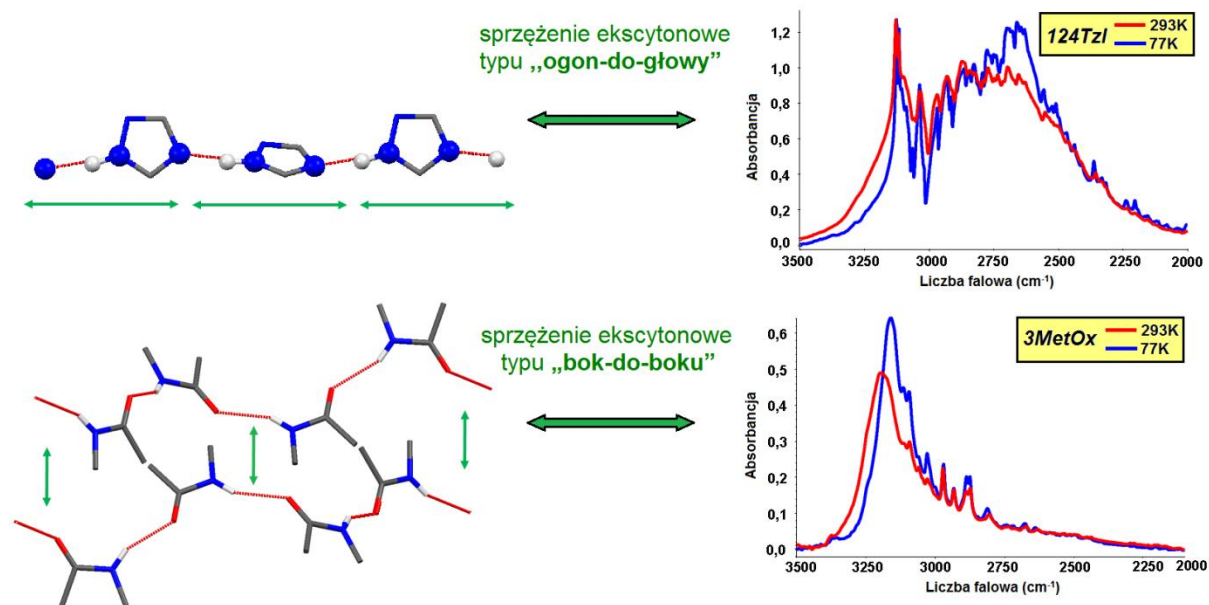
- Jako pojedyncze, izolowane łańcuchy wiązań wodorowych, w których sąsiadujące ze sobą mostki wodorowe są ze sobą silnie sprzężone za pomocą mechanizmu oddziaływania ekscytonowego typu „*ogon-do-głowy*”, przenoszonego poprzez elektrony wiązania wodorowego i elektrony szkieletu molekularnego. Wzdłuż każdego takiego pojedynczego łańcucha oscyluje prąd elektronowy, indukowany przez całkowicie symetryczne protonowe drgania rozciągające. W tych okolicznościach **oddziaływania dipol-dipolowe** pomiędzy sąsiednimi łańcuchami wiązań wodorowych mają drugorzędne znaczenie. Opisywany mechanizm jest uprzywilejowany w przypadku kryształów, które można zaliczyć do grupy „*A*” (np. 1,2,4-triazol).
- Jako sąsiadujące oraz częściowo niezależne pary wiązań wodorowych, przy czym każda indywidualna para składa się z dwóch wiązań wodorowych należących do innego łańcucha. Wiązania wodorowe tworzące daną parę sprzęgają się „*bocznie*” – słabe sprzężenie ekscytonowe typu „*bok-do-boku*” generowane jest przez oddziaływania van der Waalsa. Taki sposób realizacji wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych charakterystyczny jest dla łańcuchowych asocjatów, które nie posiadają dużych układów  $\pi$ -elektronowych, ale co najwyżej grupy, takie jak grupa karbonylowa czy też tiokarbonylowa. Widma w podczerwieni tych układów posiadają standardowy kształt, jakościowo przypominający strukturę subtelnej widm cyklicznych dimerów alifatycznych kwasów karboksylowych, w których gałąź krótkofalowa pasma protonowych drgań rozciągających ma większą intensywność niż składowa długofalowa. Mechanizm oddziaływania „*bocznego*” dominuje w przypadku układów, które należą do wyżej zdefiniowanej grupy „*B*” (np. 3-metylo-2-oksindol).

#### 4.7. Źródło efektów temperaturowych w widmach w podczerwieni łańcuchów wiązań wodorowych 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu

W celu wyjaśnienia natury efektów temperaturowych w widmach 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu oraz innych układów łańcuchowych należy przyjąć, że istnieją dwa konkurujące ze sobą mechanizmy wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych, które są odpowiedzialne za kształt pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, jest to sprzężenie ekscytonowe typu „*bok-do-boku*” („*side-to-side*”: SS) i silne oddziaływanie ekscytonowe typu „*ogon-do-głowy*” („*tail-to-head*”: TH). Udział każdego z tych dwóch

typów oddziaływania ekscytonowego w mechanizmie generowania widm zależy od struktury elektronowej zasocjowanych molekuł i od panującej w otoczeniu temperatury (**Rys. 4.7.1**).

Dla związków reprezentujących grupę „A”, czyli między innymi dla 1,2,4-triazolu, względny wkład danego typu oddziaływania ekscytonowego w mechanizm sprzęgania się wiązań wodorowych jest bardzo silnie zależny od temperatury. Ze względu na „korzystną” strukturę elektronową cząsteczek tworzących łańcuchowe asocjaty – duże, zdelokalizowane układy  $\pi$ -elektronowe są bezpośrednio położone obok wiązań wodorowych, w bardzo niskich temperaturach uprzywilejowane jest oddziaływanie typu „ogon-do-głowy”, czyli wiązania wodorowe sprzęgają się ze sobą głównie poprzez elektrony znajdujące się na orbitalach  $\pi$ . Gdy temperatura wzrasta chaotyczne drgania jąder atomowych odbywają się z większą amplitudą, przez co zanika prąd elektronowy oscylujący wzdłuż łańcuchów i wygenerowany przez całkowicie symetryczne drgania protonów. W tych okolicznościach mechanizm **TH** zostaje stopniowo zastąpiony przez inny mechanizm oddziaływań ekscytonowych typu **SS**, co oznacza, że wiązania wodorowe sąsiednich łańcuchów zaczynają sprzęgać się „boczenie”, czyli „poprzecz-przestrzeń”. Wywołana przez temperaturę zmiana mechanizmu sprzężenia ekscytonowego znajduje odzwierciedlenie w efektach spektralnych, gdyż każdy indywidualny mechanizm generuje własne widmo, które charakteryzuje się unikatowym rozkładem intensywności pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . W związku z tym można powiedzieć, że pasma  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  w widmach 124Tzl wykazują bardzo złożoną strukturę subtelną, ponieważ są superpozycją



**Rys. 4.7.1.** Wpływ dwóch konkurujących mechanizmów oddziaływań ekscytonowych pomiędzy vibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi, **TH** i **SS**, na kształt struktury subtelnej pasma protonowych drgań rozciągających.

dwóch różnych widm, a każda z tych komponent odpowiada innemu typowi sprzężenia ekscytonowego. Spadek temperatury do 77K przyczynia się do stosunkowo znacznego wzrostu intensywności gałęzi niskiej częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , w rezultacie staje się ona intensywniejsza niż gałąź krótkofalowa.

Natomiast mechanizm *oddziaływania ekscytonowego* pomiędzy wiązaniami wodorowymi występującymi w kryształach molekularnych związków zaliczonych do grupy „B” (np. 3-metylo-2-oksindolu) jest słabo zależny od temperatury. W konsekwencji oznacza to, że z uwagi na „niekorzystną” strukturę elektronową powiązanych wodorowo molekuł, mostki wodorowe sprzęgają się poprzez oddziaływania van der Waalsa, a mechanizm sprzężenia typu „ogon-do-głowy” nie uaktywnia się wystarczająco skutecznie nawet w niskich temperaturach. W widmach niskotemperaturowych gałąź krótkofalowa pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  wciąż posiada większą intensywność niż gałąź długofalowa.

#### 4.8. Efekty „samoorganizacji izotopowej H/D” w widmach w podczerwieni kryształów 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu

Analizując widma izotopowo rozcieńczonych monokryształów 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu zauważa się, że nielosowy rozkład protonów i deuteronów występuje także w łańcuchach wiązań wodorowych. Nawet przy najwyższym stopniu podstawienia izotopowego H/D, struktura subtelna „szczątkowego” pasma  $\nu_{N-H}$  nie ewoluuje w kierunku kształtu pasma charakterystycznego dla monomerycznych wiązań wodorowych. Ponadto w widmach izotopowo czystych i izotopowo rozcieńczonych deuterem kryształów 124Tzl i 3MetOx, pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających wykazują takie same efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego, niezależnie od stopnia wymiany H/D. Obserwacje te potwierdzają fakt, że wiązania wodorowe nadal sprzęgają się ekscytonowo.

Wibracyjne oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi zachodzą tylko wtedy, gdy sąsiadujące ze sobą mostki zawierają identyczne izotopy wodoru. Takie same izotopy wodoru grupują się w swoistych domenach dzięki działaniu „dynamicznych oddziaływań kooperatywnych”. Zjawisko „samoorganizacji izotopowej H/D” w układach łańcuchowych może odbywać się w różny sposób, a jest on zależny od struktury elektronowej wodorowo powiązanych molekuł. W kryształach 1,2,4-triazolu „samoorganizacja” takich samych izotopów wodoru, czyli protonów lub deuteronów, zachodzi w ramach pojedynczych

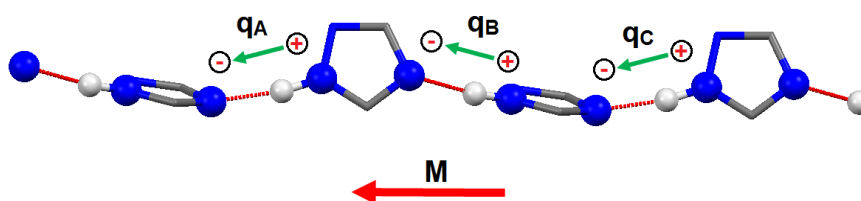
łańcuchów wiązań wodorowych. Tymczasem w przypadku kryształów 3-metylo-2-oksindolu, mechanizm ten obejmuje tylko niezależne pary, które składają się z leżących naprzeciw wiązań wodorowych dwóch odrębnych łańcuchów. „***Dynamiczne oddziaływania kooperatywne***” w kryształach grupy „***A***” zachodzą więc wzdłuż łańcucha wiązań wodorowych, a w kryształach grupy „***B***” „***boczenie***”.

#### 4.9. Wpływ temperatury na efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach w podczerwieni łańcuchowych układów wiązań wodorowych

Zaproponowany wyżej model oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi w układach łańcuchowych umożliwia również wyjaśnienie wpływu temperatury na efekty polaryzacyjne w widmach kryształów grupy „***A***”, do której należy 1,2,4-triazol. Spadek temperatury sprawia, że w widmach w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  pojawiają się charakterystyczne tylko dla łańcuchów wiązań wodorowych efekty ***rozszczepienia Davydowa***. Te zjawisko związane jest ze stopniowym zastępowaniem mechanizmu sprzężenia **SS**, które zachodzi z udziałem wiązań wodorowych należących do różnych, ale blisko położonych siebie łańcuchów, przez oddziaływanie ekscytonowe typu „***ogon-do-głowy***”, obejmujące wiązania wodorowe należące do tego samego łańcucha. Towarzyszący spadkowi temperatury wzrost procentowego udziału sprzężenia **TH**, czyli zmiana mechanizmu wibracyjnego oddziaływania ekscytonowego, odpowiada więc za występowanie efektów dichroizmu liniowego „***drugiego rodzaju***” w spolaryzowanych widmach kryształów grupy „***A***”.

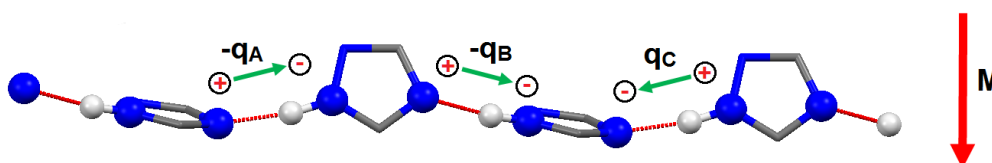
W niskotemperaturowych widmach ***komponenty Davydowa*** różnią się pomiędzy sobą swoimi właściwościami dichroizmu liniowego, dlatego że wiązania wodorowe sprzęgają się w obrębie pojedynczych łańcuchów za pomocą mechanizmu **TH**. Tymczasem w widmach, które zmierzono w temperaturze pokojowej takie efekty są praktycznie nieobecne, ponieważ pomiędzy wiązaniami dominuje oddziaływanie „***boczne***”. Należące do przeciwległych łańcuchów i ułożone równolegle względem siebie wiązania wodorowe tworzą częściowo niezależne dimery oraz często powiązane są ze sobą poprzez środek symetrii. Za identyczne właściwości polaryzacyjne dwóch ***komponent Davydowa*** odpowiedzialne jest zatem słabe sprzężenie typu „***bok-do-boku***” oraz symetria modelowej pary wiązań wodorowych.

Gdy dominuje sprzężenie **TH**, wiązania wodorowe tworzące zygzakowate łańcuchy w sieci krystalicznej związków należących do grupy „A” wykonują drgania o różnym typie symetrii i o różnych kierunkach wypadkowego wektora dipolowego momentu przejścia. Podczas całkowicie symetrycznych drgań protonów w łańcuchu mostków wodorowych, czyli drgań „*w fazie*”, wypadkowy wektor dipolowego momentu przejścia jest równoległy do kierunku łańcucha. Na **Rys. 4.9.1** została ukazana orientacja wektorów wibracyjnych momentów przejść podczas drgania „*w fazie*” w łańcuchu wiązań wodorowych 1,2,4-triazolu.



**Rys. 4.9.1.** Całkowicie symetryczne drgania protonów w łańcuchu wiązań wodorowych 124TzI (gdzie: M – wypadkowy wektor dipolowego momentu przejścia). Mostki wodorowe sprzęgają się za pomocą oddziaływania typu „*ogon-do-głowy*”.

Natomiast podczas niecałkowicie symetrycznego drgania protonów w sieci krystalicznej 1,2,4-triazolu – drgania „*w przeciw-fazie*”, wypadkowy moment przejścia ułożony jest prostopadle do kierunku danego łańcucha wiązań wodorowych, zostało to przedstawione graficznie na **Rys. 4.9.2**.

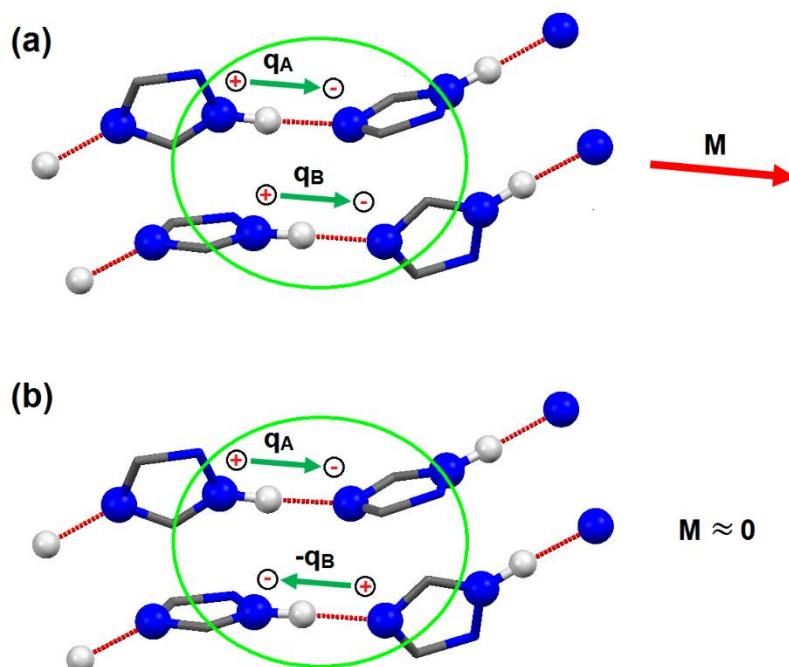


**Rys. 4.9.2.** Niecałkowicie symetryczne drgania protonów w łańcuchu mostków wodorowych 124TzI (gdzie: M – wypadkowy wektor dipolowego momentu przejścia). Ekscytonowe sprzężenie typu „*ogon-do-głowy*”.

Te dwa opisywane typy drgania przyczyniają się do powstania gałęzi spektralnych, które różnią się swoimi właściwościami dichroizmu liniowego. W niskotemperaturowych widmach 1,2,4-triazolu intensywna gałąź długofalowa pasma protonowych drgań rozciągających jest generowana przez drganie pełnosymetryczne, a mniej intensywna gałąź krótkofalowa przez drganie „*w przeciw-fazie*”.



Jeżeli temperatura wzrasta, wówczas wiązania wodorowe w kryształach 1,2,4-triazolu zaczynają sprzęgać się „*bocznie*”, przez co podczas drgania „*w fazie*” i „*w przeciw-fazie*” wektory dipolowych momentów przejść mają ten sam kierunek, a gałęzie spektralne pasma protonowych drgań rozciągających posiadają te same właściwości polaryzacyjne **Rys. 4.9.3.**



**Rys. 4.9.3.** Drgania protonów (a) „*w fazie*” i (b) „*w przeciw-fazie*” w częściowo niezależnych dimerach 1,2,4-triazolu (gdzie:  $M$  – wypadkowy wektor dipolowego momentu przejścia). Wiązania wodorowe sprzęgają się za pomocą mechanizmu oddziaływania ekscytonowego typu „*bok-do-boku*”.

W przypadku kryształów grupy „*B*”, do której można zaliczyć 3-metylo-2-oksindol, w szerokim zakresie temperatury pomiędzy wiązaniami wodorowymi dominuje oddziaływanie typu „*bok-do-boku*”, dlatego też nawet w widmach niskotemperaturowych nie zauważa się efektów *rozszerzenia Davydowa*.

Opisywany wpływ temperatury na efekty polaryzacyjne wydaje się być unikalną własnością pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , w widmach wodorowo związanych substancji o „korzystnej” strukturze elektronowej (grupa „*A*”), które zawierają w sieci krystalicznej zygzakowate łańcuchy. Takie zależne temperaturowo efekty polaryzacyjne nie znalazły swojego odpowiednika w widmach dimerów kwasów karboksylowych, czy też w widmach różnych trimerów lub tetramerów [143,162,163]. Prawdliwość zastosowanego do interpretacji efektów spektralnych modelu, który zakłada zmienność wag statystycznych dwóch mechanizmów oddziaływań



ekscytonowych typu „*bok-do-boku*” i „*ogon-do-głowy*” wraz z temperaturą, została zweryfikowana przez pomiary i analizę widm kolejnych układów łańcuchowych, które wykazywały odmienne zachowanie spektralne i można było je zaklasyfikować do jednej z wyżej zdefiniowanych grup, „*A*” lub „*B*”. Szczególną uwagę zwrócono także na to, aby znaleźć taki związek, który wykazywałby w porównaniu z innymi układami pomiarowymi wyjątkowo silne efekty *rozszerzenia Davydowa* w widmach niskotemperaturowych.

## Rozdział V.

# WYNIKI I ANALIZA POMIARÓW WIDM W PODCZERWIENI KRYSZTAŁÓW 4-BROMO-3,5-DIMETYLOPIRAZOLU I KWASU 3,4-DIMETOKSYFENYLOOCTOWEGO

---

### 5.1. Wprowadzenie

Zaprezentowane w poprzednim rozdziale badania dowodzą, że pomimo podobnego sposobu asocjacji molekuł łańcuchowe układy wiązań wodorowych mogą wykazywać zupełnie odmienne zachowanie spektralne. O właściwościach spektralnych danego związku chemicznego decyduje struktura elektronowa wodorowo związanych molekuł oraz typ oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi. Zależne temperaturowo efekty *rozszerzenia Davydowa* zaobserwowane w widmach niskotemperaturowych niektórych asocjatów łańcuchowych są dodatkowym, ale i bardzo ważnym argumentem, który potwierdza słuszność wyciągniętych wniosków.

W tym rozdziale zostaną przedstawione wyniki badań doświadczalnych kolejnych dwóch układów molekularnych – 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu (4Br35DMPz) oraz kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (34DMPAA). Zmierzone widma w podczerwieni tych związków i ich pochodnych izotopowych w jeszcze znaczniejszej mierze różnią się od siebie strukturą subtelną pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, oraz efektami temperaturowymi i polaryzacyjnymi. W dalszej części tego rozdziału obserwacje te zostaną powiązane ze właściwościami elektronowymi zasocjowanych cząsteczek.

### 5.2. Struktura krystalograficzna badanych związków – 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego [178,179]

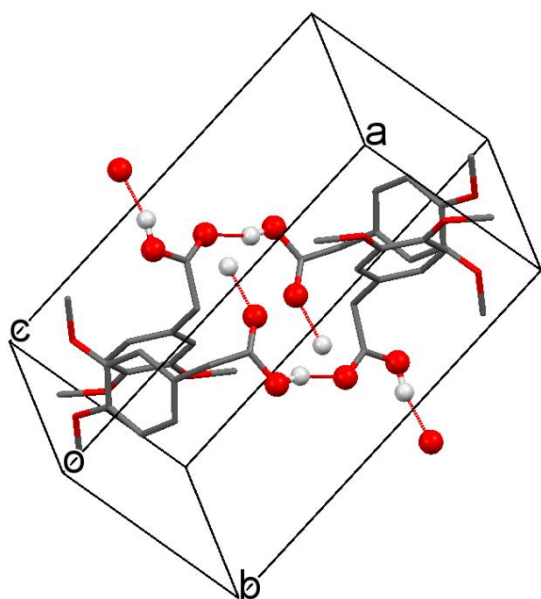
4-bromo-3,5-dimetylopirazol i kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy również zakupiono w firmie *Sigma-Aldrich*, uzyskane substancje charakteryzowały się wysokim stopniem czystości. 4-bromo-3,5-dimetylopirazol krystalizuje w układzie jednoskośnym o grupie symetrii przestrzennej  $I2/a$ , natomiast kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy należy do układu jednoskośnego i grupy symetrii  $P2_1/c$ . Cząsteczki 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu łączą się za pomocą mostków wodorowych typu  $N-H\cdots N$  tworząc zygzakowate łańcuchy biegnące wzdłuż osi krystalograficznej  $c$ . Z kolei molekuly kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego

połączone są poprzez wiązania wodorowe O–H···O w zygzakowate łańcuchy, które są rozmieszczone równoległe do osi krystalograficznej *b*. Ułożenie tych łańcuchów w sieci krystalicznej omawianych związków pokazano na **Rys. 5.2.1-5.2.4**.

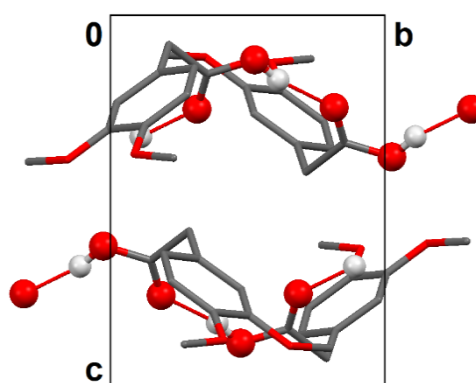
Podstawowe dane krystalograficzne zamieszczono w **Tabeli 5.2.1**. Odległości pomiędzy atomami wchodzącymi w skład mostków wodorowych oraz kąty tych wiązań podano w **Tabeli 5.2.2**.

**Tabela 5.2.1.** Parametry sieci krystalicznej 4Br35DMPz i 34DMPAA.

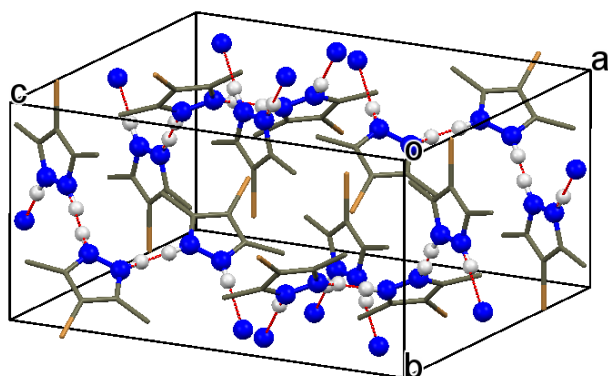
Dane krystalograficzne	4-bromo-3,5-dimetylopirazol	kwask 3,4-dimetoksyfenylooctowy
układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	<i>I</i> 2/ <i>a</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Z	12	4
parametry komórki elementarnej:		
<i>a</i> [Å]	14,1059(14)	14,258(4)
<i>b</i> [Å]	8,6216(4)	7,185(2)
<i>c</i> [Å]	16,8665(17)	9,773(3)
$\alpha$ , $\gamma$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	92,874	94,157(5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2048,65	998,549



**Rys. 5.2.3.** Komórka elementarna 34DMPAA.



**Rys. 5.2.4.** Rzut sieci krystalograficznej 34DMPAA na płaszczyznę *bc*.



Rys. 5.2.1. Komórka elementarna 4Br35DMPz.

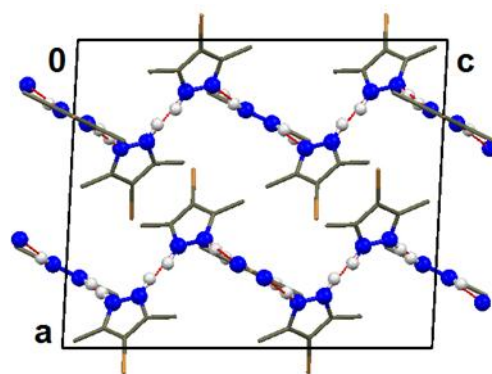
Rys. 5.2.2. Rzut sieci krystalograficznej 4Br35DMPz na płaszczyznę *ac*.

Tabela 5.2.2. Geometria wiązania wodorowego w kryształach.

4-bromo-3,5-dimetylopirazol		kwas 3,4-dimetoksyfenylooctowy	
N–H (Å)	0,920 0,997	O–H (Å)	0,94(3)
H···N(Å)	1,932 2,015	H···O(Å)	1,73(3)
N···N (Å)	2,920	O···O (Å)	2,651(2)
N–H···N (°)	170,62 167,41	O–H···O (°)	163(3)

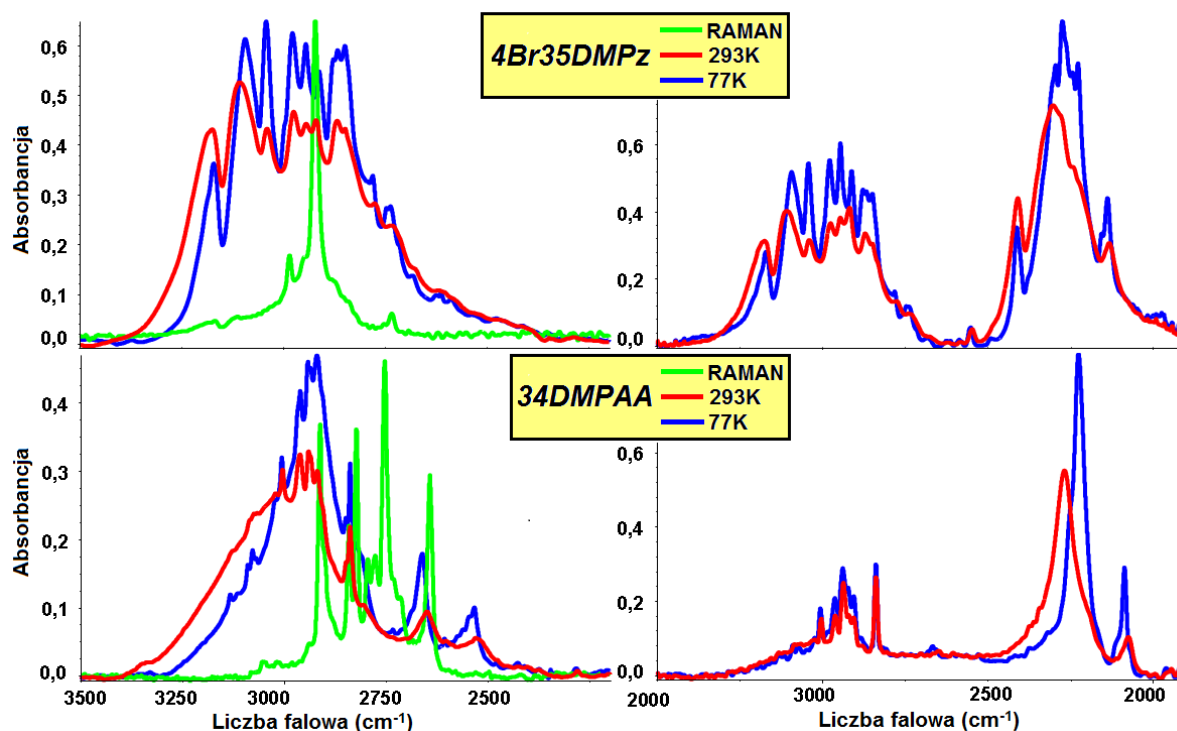
### 5.3. Efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni polikrystalicznych próbek 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego

W przypadku 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego również rejestrowano widma polikrystalicznych próbek, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ , w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu (**Rys. 5.3.1**). Położenia pasm  $\nu_{C-H}$  ustalono dzięki pomiarom widm Ramana. Stopień wymiany izotopowej H/D dla zdeuterowanych pochodnych obydwóch związków mieścił się w przedziale 80-90%.

W widmie polikrystalicznej próbki 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu, które zmierzono w temperaturze 293K, pasmo protonowych drgań rozciągających charakteryzuje się dobrze wykształconą strukturą dwugałęziową, a gałąź krótkofalowa ( $3400-3050\text{ cm}^{-1}$ ) i długofalowa ( $3050-2600\text{ cm}^{-1}$ ) posiadają podobną intensywność. Można też dostrzec, że w niskiej temperaturze (77K) intensywność składowej długofalowej wzrasta. Z kolei w widmie

izotopowo rozcieńczonej deuterem próbki 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu występuje typowy efekt izotopowy – pasmo deuteronowych drgań rozciągających jest węższe niż pasmo  $\nu_{N-H}$  i jest położone przy częstotliwości około  $\sqrt{2}$  razy mniejszej. Co więcej, ma ono również strukturę dwugałęziową, a w temperaturze 77K komponenta długofalowa wykazuje o wiele większą intensywność niż gałąź krótkofalowa.

Natomiast w widmach kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego pasma  $\nu_{O-H}$  mają zupełnie odmienną strukturę subtelną, gdyż to składowa krótkofalowa ( $3400-2850\text{ cm}^{-1}$ ) posiada znacznie większą intensywność niż gałąź niskiej częstotliwości ( $2850-2400\text{ cm}^{-1}$ ). Obniżenie temperatury układu pomiarowego do 77K sprawia, że w zarejestrowanym widmie zauważa się proporcjonalne wyostrenie intensywności całego pasma protonowych drgań rozciągających. W widmach w podczerwieni zdeuterowanej próbki polikrystalicznej kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego występują bardzo podobne jakościowo efekty temperaturowe. W niskiej temperaturze (77K) wzrasta intensywność całego pasma  $\nu_{O-D}$ , ale to gałąź krótkofalowa ma nadal większą intensywność.



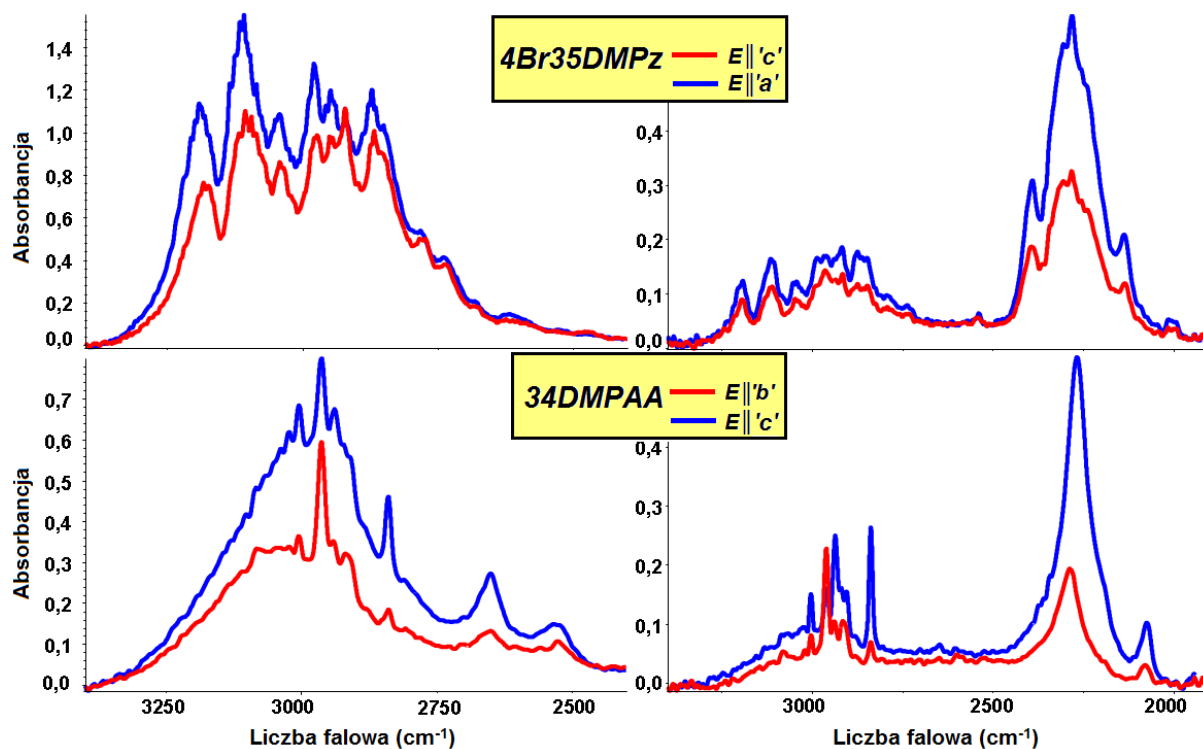
**Rys. 5.3.1.** Widma polikrystalicznych próbek 4Br35DMPz i 34DMPAA, zmierzone metodą pastylek KBr w temperaturze 77K i 293K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , oraz  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ . Widma Ramana polikrystalicznej próbek 4Br35DMPz i 34DMPAA, w zakresie częstości pasma  $\nu_{C-H}$ . Efekty temperaturowe w widmach.

#### 5.4. Efekty temperaturowe i dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego

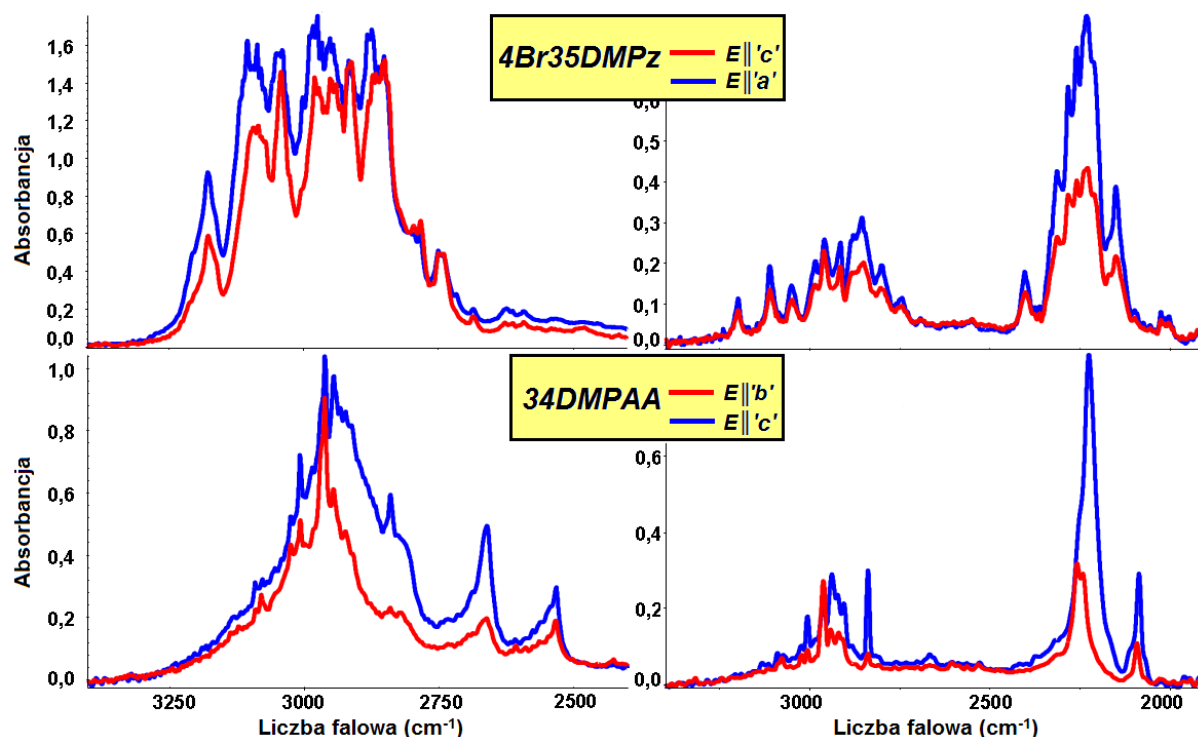
Spolaryzowane widma monokryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, zmierzone w temperaturze 293K i 77K, przedstawiono na **Rys. 5.4.1** i **Rys. 5.4.2**. Natomiast na **Rys. 5.4.3** pokazano wpływ temperatury na kształt struktury subtelnej najbardziej intensywnej komponenty polaryzacyjnej widm monokrystalicznych próbek 4Br35DMPz i 34DMPAA.

W spolaryzowanych widmach czystych i rozcieńczonych izotopowo kryształów 4Br35DMPz i 34DMPAA, pasma  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  różnią się zasadniczo od siebie kształtem konturu oraz właściwościami polaryzacyjnymi. Ponadto w widmach 4Br35DMPz można zauważyć, że względny rozkład intensywności gałęzi krótkofalowej i długofalowej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  znacznie zmienia się wraz ze zmianami temperatury. Gdy temperatura spada do 77K wyraźnie widoczny jest wzrost intensywności gałęzi długofalowej w porównaniu do intensywności części krótkofalowej. Tymczasem w przypadku widm 34DMPAA stosunek intensywności komponent wysokiej i niskiej częstotliwości pasm  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$  jest praktycznie niezależny od zmian temperatury. Oznacza to, że wraz ze spadkiem temperatury proporcjonalnie wzrasta intensywność całego pasma  $\nu_{O-H}$  i  $\nu_{O-D}$ , jednak i w temperaturze pokojowej, i w temperaturze ciekłego azotu, gałąź krótkofalowa ma większą intensywność niż składowa długofalowa. W widmach kryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego występują więc zupełnie różne jakościowo efekty temperaturowe. Niemniej jednak należy podkreślić że, we wszystkich zmierzonych widmach spadek temperatury przyczynia się do wyostrenia linii widmowych i zwężenia pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających.

Efekty polaryzacyjne związane z orientacją wektora pola elektrycznego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów wiązań wodorowych 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, nazywane efektami „*pierwszego rodzaju*”, występują we wszystkich spolaryzowanych widmach monokryształów 4Br35DMPz i 34DMPAA. Natomiast jedynie w niskotemperaturowych widmach 4Br35DMPz obecne są efekty dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*”, charakteryzujące się nieproporcjonalnymi zmianami intensywności obu przeciwnych gałęzi spektralnych przy zmianie orientacji wektora natężenia pola elektrycznego. Efekty polaryzacyjne „*drugiego rodzaju*” różnicują dwie rozszczepione gałęzie każdej komponenty polaryzacyjnej w widmach 4Br35DMPz.

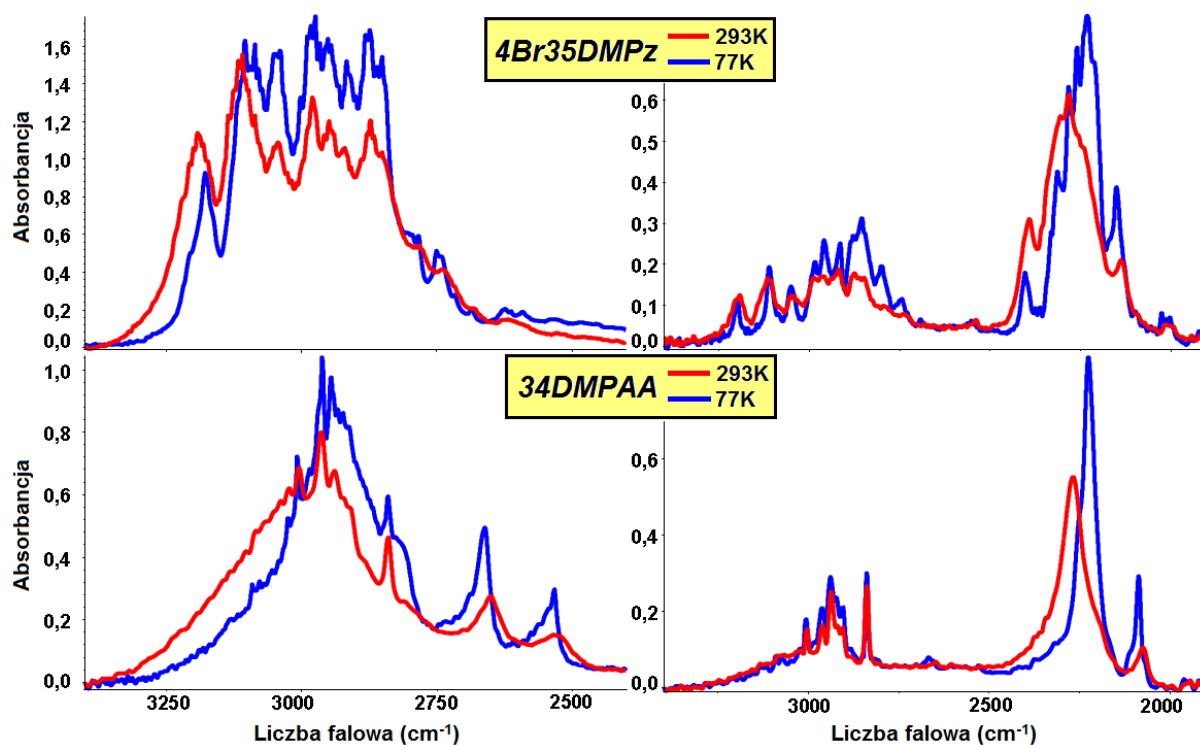


**Rys. 5.4.1.** Spolaryzowane widma w podczerwieni czystych izotopowo i rozcieńczonych izotopowo monokryształów 4Br35DMPz (15% H i 85% D) i 34DMPAA (10% H i 90% D), zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ .



**Rys. 5.4.2.** Spolaryzowane widma w podczerwieni czystych izotopowo i rozcieńczonych izotopowo monokryształów 4Br35DMPz (15% H i 85% D) i 34DMPAA (10% H i 90% D), zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ .



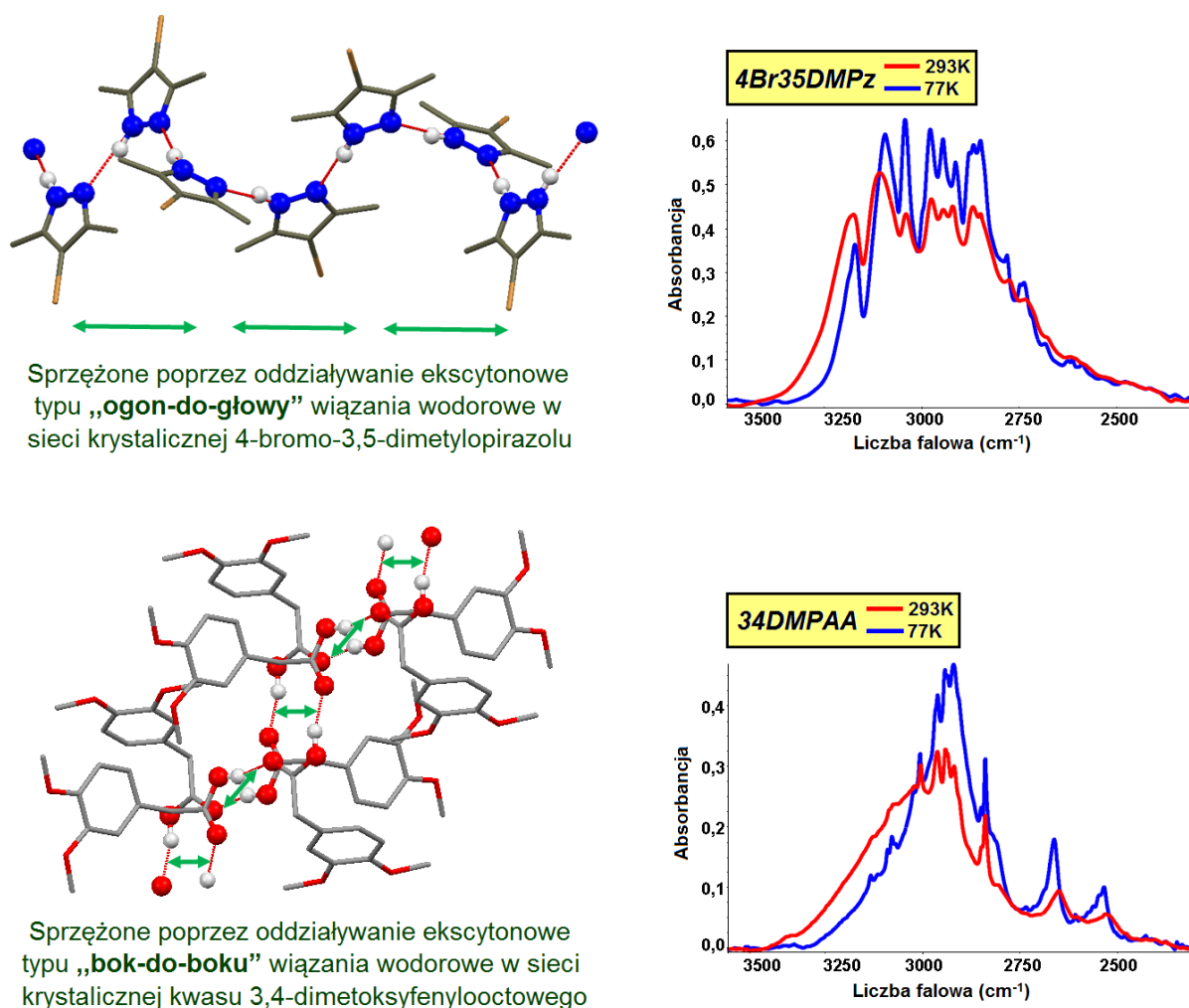


**Rys. 5.4.3.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widma monokryształu 4Br35DMPz i 34DMPAA, w zakresie częstości pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ .

### 5.5. Mechanizm oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego w stanie wzbudzonym szybkich drgań rozciągających

Mechanizm generowania widm w podczerwieni 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu jest silnie zależny od zmian temperatury układu. Zależność ta najprawdopodobniej wynika z „korzystnej” struktury elektronowej cząsteczek tego związku. W kryształach molekularnych 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu grupa protonodonorowa N–H i atom akceptorowy N są częścią dużego, zdelokalizowanego układu  $\pi$ -elektronowego, związek ten można więc zaliczyć do zdefiniowanej w poprzednim rozdziale grupy „A”. W niskiej temperaturze wiązania wodorowe będą się sprzęgać w ramach pojedynczych łańcuchów poprzez łatwo polaryzowalne elektrony  $\pi$ , a pełnosymetryczne drgania protonów indukują prąd elektronowy oscylujący wzdłuż każdego indywidualnego łańcucha. W związku z powyższym w widmach kryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu, które zmierzono w temperaturze 77K, większą intensywność ma długofalowa gałąź spektralna pasma  $\nu_{N-H}$ , generowana przez całkowicie symetryczne drgania rozciągające protonów. Jednak, gdy temperatura wzrasta względny udział oddziaływania ekscytonowego typu „ogon-do-głowy” w generowaniu widma wiązania

wodorowego spada, ponieważ zwiększenie amplitudy chaotycznych drgań jąder atomowych anihiluje wyindukowany w niższej temperaturze prąd elektronowy. Wiązania wodorowe zaczynają w głównej mierze sprzęgać się poprzez oddziaływania van der Waalsa, czyli za pomocą mechanizmu oddziaływania ekscytonowego typu „*bok-do-boku*”. Konsekwencją zmiany sposobu sprzęgania się wiązań wodorowych jest inny kształt struktury subtelnej widma wiązania wodorowego, pasmo protonowych drgań rozciągających składa się z dwóch gałęzi spektralnych o podobnej intensywności. Opisywane efekty temperaturowe w widmach 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu przedstawiono na **Rys. 5.5.1**.



**Rys. 5.5.1.** Wpływ dwóch konkurujących ze sobą oddziaływań ekscytonowych, TH i SS, na kształt struktury subtelnej widma wiązania wodorowego 4Br35DMPz i 34DMPAA.

W przypadku kryształów grupy „*B*” mechanizm odpowiedzialny za generowanie widma nie jest tak silnie zależny od zmian panującej w otoczeniu temperatury. Opisywane w tym miejscu właściwości spektralne związków chemicznych wynikają z tego, że wodorowo

powiązane molekuly mają „niekorzystną” strukturę elektronową. Do grupy „**B**” można zaliczyć drugi analizowany w tym rozdziale układ molekularny. W cząsteczce kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego grupa karboksylowa  $-\text{COOH}$  łączy się z dużym układem  $\pi$ -elektronowym poprzez grupę metylenową  $-\text{CH}_2-$ , takie odseparowanie tych fragmentów struktury sprawia, że drgania protonów nie indukują wystarczająco skutecznie prądu elektronowego, a w konsekwencji tego wiązania wodorowe nie mogą sprzęgać się przez łatwo polaryzowalne elektrony  $\pi$ . Pomiedzy wiązaniami wodorowymi sąsiadujących ze sobą łańcuchów dominuje natomiast *oddziaływanie dipol-dipolowe*. Wobec tego w widmach niskotemperaturowych kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, gałąź krótkofalowa pasma protonowych drgań rozciągających ma nadal większą intensywność niż składowa długofalowa, a stosunek intensywności gałęzi krótkofalowej i długofalowej pasma  $\nu_{\text{O-H}}$  jest praktycznie niezależny od zmian temperatury.

#### 5.6. „*Dynamiczne oddziaływania kooperatywne*” w układach wiązań wodorowych kryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego

„*Dynamiczne oddziaływania kooperatywne*” w sieci krystalicznej obejmują wiązania wodorowe, które są ze sobą najsilniej sprzężone ekscytonowo, a sprzężenia ekscytonowe mogą zachodzić wyłącznie pomiędzy mostkami wodorowymi z identycznymi izotopami wodoru. Aby udowodnić istnienie w kryształach 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego tych specyficznych oddziaływań prowadzących do nielosowego rozkładu protonów i deuterionów, czyli do „*samoorganizacji izotopowej H/D*”, zmierzono widma izotopowo rozcieńczonych monokryształów. Porównując kształt struktury subtelnej pasm „*szczątkowych*”  $\nu_{\text{X-H}}$  i pasm  $\nu_{\text{X-D}}$  w widmach 4Br35DMPz i 34DMPAA, można zauważyć ich dosyć znaczne podobieństwo. Istotny jest również fakt, że w pasmach protonowych i deuterionowych drgań rozciągających występują jakościowo bardzo podobne efekty polaryzacyjne i efekty dichroizmu liniowego. Potwierdza to przypuszczenie, że izotopy wodoru w łańcuchach 4Br35DMPz i 34DMPAA nie mogą być ułożone w sposób chaotyczny, ale grupują się w pewne domeny, a dzięki temu pomiędzy mostkami wodorowymi w dalszym ciągu zachodzą wibracyjne oddziaływania ekscytonowe.

Przeprowadzone wcześniej dla łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych badania spektroskopowe wykazały, że występują różne rodzaje „*samoorganizacji*” takich samych izotopów wodoru i jak już podkreślono wcześniej sposób, w jaki zachodzi to zjawisko

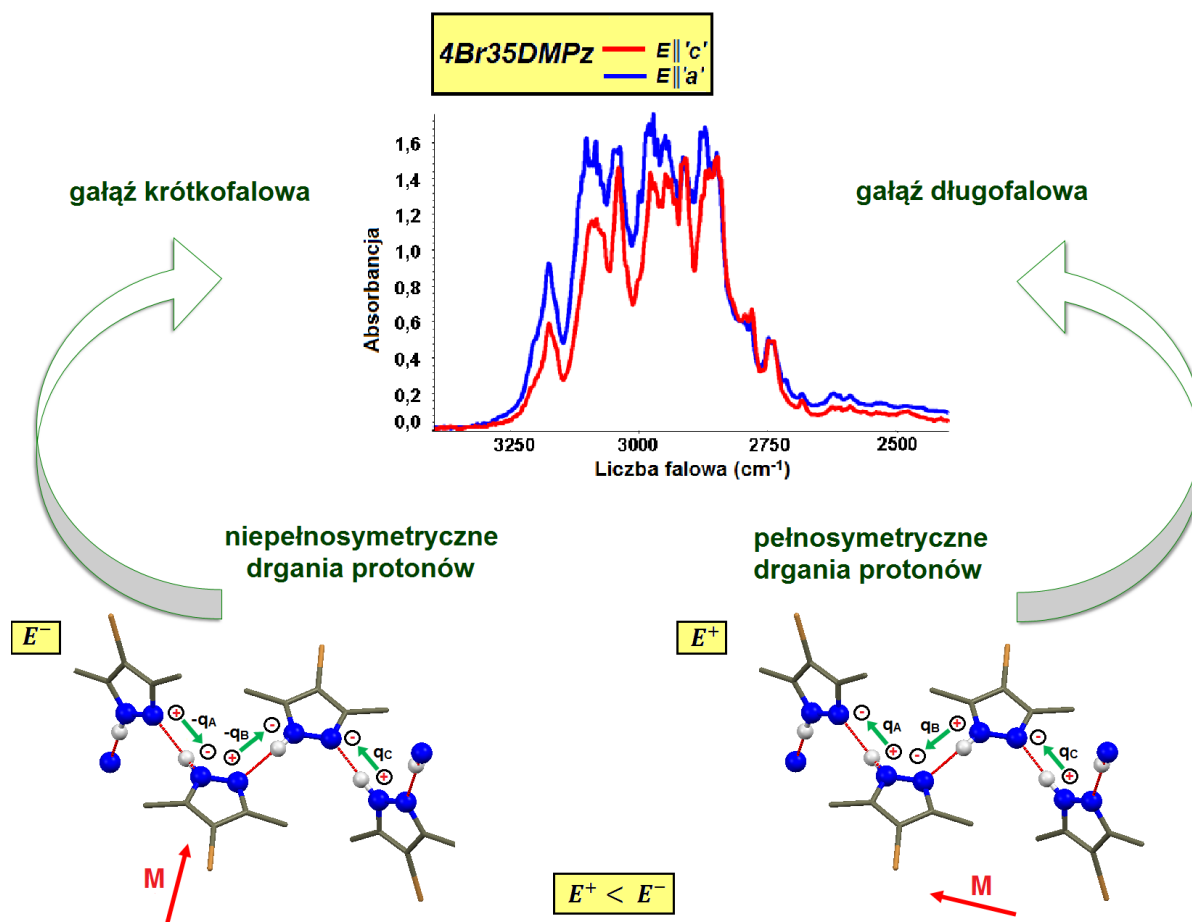
fizyczne zależy od właściwości elektronowych wodorowo powiązanych cząsteczek. Kryształy 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu zaliczają się do grupy „A”, więc w tym akurat przypadku w „*dynamiczne oddziaływania kooperatywne*” zaangażowane są sąsiadujące wiązania w każdym pojedynczym łańcuchu. Drugi analizowany w tym rozdziale związek chemiczny reprezentuje grupę „B”, w kryształach kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego mechanizm zjawiska „*samoorganizacji izotopowej H/D*” obejmuje lokalne i częściowo niezależne pary, utworzone przez wiązania wodorowe należące do blisko położonych siebie łańcuchów.

### 5.7. Źródło temperaturowo zależnych efektów *rozszczenia Davydowa* w widmach badanych układów molekularnych

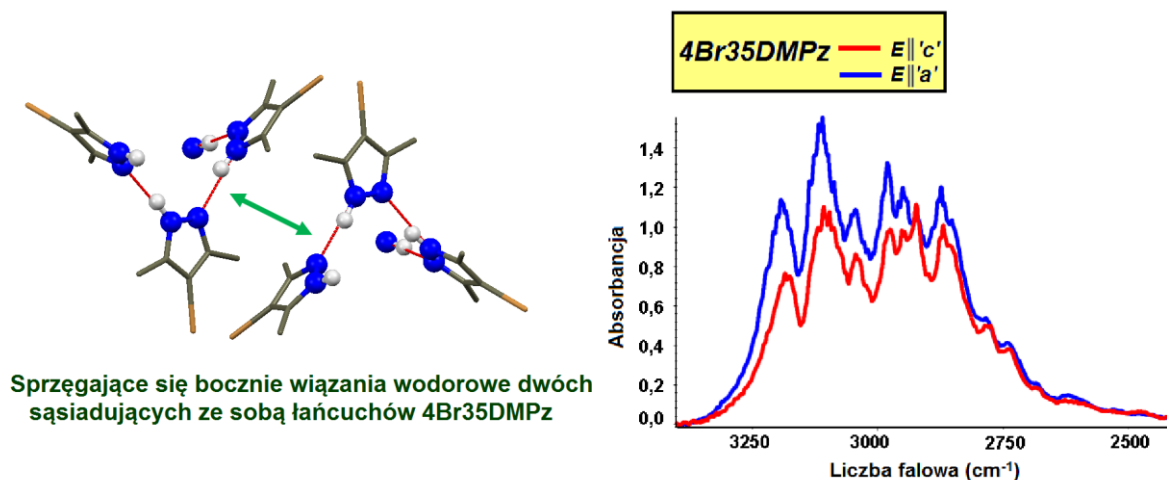
W spolaryzowanych widmach monokryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu spadek temperatury powoduje znaczące zmiany w efektach polaryzacyjnych. Pasma protonowych oraz deuteronowych drgań rozciągających składają się z dwóch gałęzi widmowych, które wykazują silne zróżnicowanie własności dichroizmu liniowego. Ze zjawiskiem tym związane są efekty *rozszczenia Davydowa*, dowodzące istnienia szczególnie silnych wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych pomiędzy nierównoważnymi translacyjnie wiązaniami wodorowymi, które powiązane są ze sobą elementami symetrii.

Pojawienie się efektów *rozszczenia Davydowa* w niskotemperaturowych widmach kryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu skorelowane jest z tym, że podczas wychładzania układu pomiarowego spada procentowy udział mechanizmu sprzężenia typu „*bok-do-boku*” w generowaniu widma na korzyść oddziaływania ekscytonowego typu „*ogon-do-głowy*”. Całkowicie symetryczne drgania protonów lub deuteronów w łańcuchu zasocjowanych cząsteczek 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu są odpowiedzialne za powstawanie składowej długofalowej pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Podczas drgania „*w fazie*” wypadkowy wektor dipolowego momentu przejścia jest ułożony równoległe do kierunku, w jakim biegnie łańcuch wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Natomiast niecałkowicie symetryczne drgania protonów lub deuteronów w molekułach 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu są odpowiedzialne za generowanie gałęzi wysokiej częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . W trakcie wykonywania drgań „*w przeciwfazie*” wypadkowy moment przejścia ułożony jest prostopadle do łańcucha mostków wodorowych. Omawiane typy drgań zilustrowano na **Rys. 5.7.1**. Dwie *komponenty Davydowa* w widmach niskotemperaturowych 4Br35DMPz różnią się pomiędzy sobą

kierunkami dipolowych momentów przejść, co przyczynia się do tego, że ich właściwości polaryzacyjne również się różnią.



**Rys. 5.7.1.** Drgania o różnym typie symetrii, odpowiedzialne za generowanie dwóch gałęzi spektralnych pasma protonowych drgań rozciągających. Efekty *rozszerzenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach 4Br35DMPz (gdzie: M – wypadkowy wektor dipolowego momentu przejścia).



**Rys. 5.7.2.** Sprzężenie ekscytonowe wiązań wodorowych 4Br35DMPz typu „bok-do-boku”.

W temperaturze pokojowej wiązania wodorowe 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu sprzęgają się „*bocznie*” (Rys. 5.7.2), dlatego też w zarejestrowanych widmach nie zauważa się efektów *rozszerzenia Davydowa*. Gałęzie spektralne pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  charakteryzują się identycznymi kierunkami wektorów dipolowych momentów przejść, które zarówno podczas pełnosymetrycznego, jak i niecałkowicie symetrycznego drgania protonów lub deuteronów zorientowane są równolegle do kierunku łańcucha. Prowadzi to do tego, że przy zmianie polaryzacji światła podczerwonego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów, zauważa się niemal proporcjonalną zmianę intensywności obydwu składowych wysokiej i niskiej częstotliwości pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających.

Wiązania wodorowe w kryształach kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego niezależnie od panującej temperatury sprzęgają się głównie poprzez oddziaływania van der Waalsa, stąd w widmach zmierzonych w temperaturze 77K pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających nie rozszczepiają się, ale charakteryzują się niezależnie od kierunku polaryzacji światła podczerwonego niemalże identycznym rozkładem intensywności składowej krótkofalowej i długofalowej.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań pozwalają stwierdzić, że opisany w poprzednim rozdziale model oddziaływań ekscytonowych, który przyjęto w celu wyjaśnienia właściwości spektralnych łańcuchowych układów wiązań wodorowych, pozwala również w pełni zinterpretować efekty temperaturowe i zależne temperaturowo efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego. Jeszcze większe różnice spektralnych właściwości omawianych związków, a szczególnie właściwości polaryzacyjnych, związane są z budową elektronową ich cząsteczek, która wyznacza sposób zachodzenia oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanach wibracyjnie wzbudzonych.



## Rozdział VI.

# ANALIZA WIDM WIĄZANIA WODOROWEGO KRYSZTAŁÓW 2-FENYLOIMIDAZOLU I 4-FENYLOIMIDAZOLU

---

### 6.1. Wprowadzenie

Analizowane do tej pory związki można było uwzględniając ich molekularną strukturę elektronową w łatwy sposób zaklasyfikować do jednej z określonych wcześniej grup, „*A*” lub „*B*”. Dla izotopowo rozcieńczonych deuterem monokryształów o łańcuchowej strukturze sieci krystalicznej zauważono dwie tendencje zmiany właściwości spektralnych podczas obniżania temperatury badanych próbek z 293K do 77K.

Jeżeli układ molekularny ma „korzystną” strukturę elektronową, co w gruncie rzeczy oznacza, że protonodawca i protonobiorca wiązania wodorowego wchodzi w skład jakiegoś dużego układu  $\pi$ -elektronowego, wówczas w spolaryzowanych widmach wraz ze spadkiem temperatury widoczny jest znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej w porównaniu do intensywności komponenty krótkofalowej pasma „*szczątkowego*”  $\nu_{X-H}$  i pasma  $\nu_{X-D}$ , oraz pojawienie się efektów *rozszerzenia Davydowa*. W przypadku związków o „niekorzystnej” budowie elektronowej cząsteczek temperaturowa ewolucja kształtu struktury subtelnej widma przebiega zupełnie inaczej, ponieważ obniżenie temperatury nie powoduje zmiany rozkładu intensywności składowych pasm, ale proporcjonalny wzrost intensywności całego pasma „*szczątkowego*”  $\nu_{X-H}$  oraz pasma  $\nu_{X-D}$ .

W molekułach 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu grupa protonodonorowa N–H i akceptorowy atom azotu są częścią zdelokalizowanego układu  $\pi$ -elektronowego, więc intuicyjnie można by spodziewać się, że związki te będą cechować się właściwościami spektralnymi charakterystycznymi dla kryształów grupy „*A*”. W rzeczywistości jednak nie da się ich zaliczyć do żadnego z wyżej opisanych przypadków. Okoliczność ta wynika z faktu, że w spolaryzowanych widmach izotopowo rozcieńczonych kryształów „*szczątkowe*” pasma protonowych drgań rozciągających wykazują odwrotny jakościowo efekt temperaturowy niż pasma deuteronowych drgań rozciągających, oraz inne właściwości dichroizmu liniowego. Należy więc przypuszczać, że dla próbek 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu wymiana izotopów wodoru na deuter w mostkach wodorowych wywiera silny wpływ na sposób, w jaki zachodzą oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanach wibracyjnie wzbudzonych.



W rozdziale tym przedstawiona zostanie głębsza analiza opisanego pokrótce tu problemu, otrzymane dla 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu wyniki pomiarów spektroskopowych zostaną też skonfrontowane z wcześniej uzyskanymi pomiarami widm w zakresie podczerwieni i zaproponowanym dla łańcuchów wiązań wodorowych modelem oddziaływań ekscytonowych.

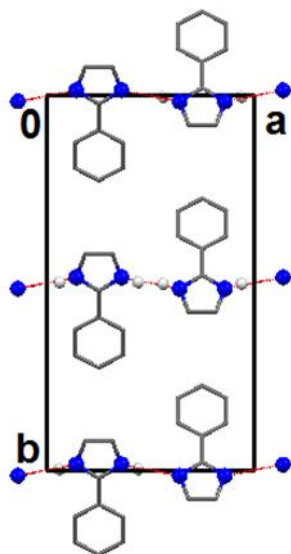
## 6.2. Struktura krystalograficzna 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu [180-183]

2-fenyloimidazol i 4-fenyloimidazol zakupiono w firmie *Sigma-Aldrich*, substancje te cechowały się zadawalającym stopniem czystości.

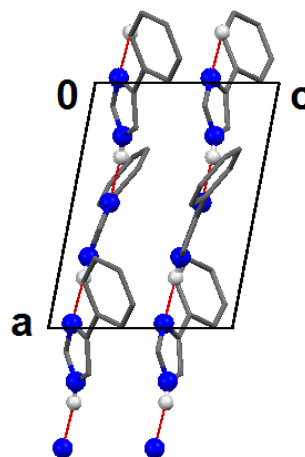
2-fenyloimidazol należy do układu rombowego oraz do grupy symetrii przestrzennej *Ama2*. W komórce elementarnej kryształów tego związku chemicznego znajdują się cztery nierównocenne molekuly, które połączone są ze sobą za pomocą wiązań wodorowych typu  $N-H\cdots N$ , a utworzone zygzakowate łańcuchy mostków wodorowych biegną wzdłuż osi krystalograficznej *a* (**Rys. 6.2.1**). Rozmiar komórki elementarnej 2-fenyloimidazolu wyznaczają następujące parametry sieci krystalicznej:  $a = 10,0740(15) \text{ \AA}$ ,  $b = 18,151(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,1562(10) \text{ \AA}$ . Pozostałe ważniejsze dane krystalograficzne oraz parametry geometrii wiązania wodorowego tego układu przedstawione są w **Tabeli 6.2.1** i **Tabeli 6.2.2**.

Drugi izomer, czyli 4-fenyloimidazol, może krystalizować w układzie jednoskośnym lub układzie trygonalnym. Obecność fazy jednoskośnej w analizowanych próbkach została potwierdzona pomiarami rentgenowskimi i obliczeniami krystalograficznymi wykonanymi przez dr Marię Książek i dr hab. Joachima Kusza z Zakładu Fizyki Kryształów Uniwersytetu Śląskiego. Pomiary te wykonano w temperaturze 100K oraz 298K na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim Xcalibur z kamerą CCD Sapphire3 firmy Oxford Diffraction z monochromatorem grafitowym, przy użyciu promieniowania  $Mo\ K\alpha$ . Parametry sieciowe wyznaczono i udokładniono wykorzystując program CrysAlis CCD, natomiast do opracowania danych użyto program CrysAlis RED. Otrzymane wyniki zamieszczono w **Tabeli 6.2.3-6.2.5**. W przypadku kryształów 4-fenyloimidazolu, które należą do grupy symetrii przestrzennej *Pc*, w komórce elementarnej znajdują się cztery nierównoważne translacyjnie molekuly, i oczywiście także są one połączone przez mostki wodorowe  $N-H\cdots N$ , a nieskończenie długie łańcuchy wiązań wodorowych biegną równolegle do osi krystalograficznej *a* (**Rys. 6.2.2**). Według danych literaturowych komórkę elementarną fazy jednoskośnej 4-fenyloimidazolu charakteryzują następujące periody identyczności (pomiar

rentgenowskie wykonano w temperaturze 213K) [181]:  $a = 9,4562(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,4669(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9661(5) \text{ \AA}$  (Tabela 6.2.1), odległości pomiędzy atomami tworzącymi wiązanie wodorowe oraz kąt tego wiązania zawarte są w Tabeli 6.2.2.



**Rys. 6.2.1.** Rzut sieci krystalograficznej 2PhIdl na płaszczyznę  $ab$ .



**Rys. 6.2.2.** Rzut sieci krystalograficznej fazy jednoskośnej 4PhIdl na płaszczyznę  $ac$ .

**Tabela 6.2.1.** Parametry sieci krystalicznej 2-fenylimidazolu i 4-fenylimidazolu.

Dane krystalograficzne	2-fenylimidazol	4-fenylimidazol
układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny
grupa przestrzenna	$Ama2$	$Pc$
$Z$	4	4
parametry komórki elementarnej:		
$a [\text{\AA}]$	10,0740(15)	9,4562(6)
$b [\text{\AA}]$	18,151(4)	12,4669(8)
$c [\text{\AA}]$	4,1562(10)	6,9661(5)
$\alpha, \gamma [^\circ]$	90	90
$\beta [^\circ]$	90	100,814(1)
$V [\text{\AA}^3]$	760,0(3)	806,646

**Tabela 6.2.2.** Geometria wiązania wodorowego w kryształach.

	2-fenylimidazol	4-fenylimidazol
N–H ( $\text{\AA}$ )	0,86	0,897
H $\cdots$ N ( $\text{\AA}$ )	2,05	1,954
N $\cdots$ N ( $\text{\AA}$ )	2,891(3)	2,851
N–H $\cdots$ N ( $^\circ$ )	165	178,78

**Tabela 6.2.3.** Parametry sieci krystalicznej 4-fenyloimidazolu uzyskane dzięki wykonanym pomiarom rentgenowskim.

Dane krystalograficzne	4PhIdl (100K)	4PhIdl (293K)
układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny
grupa przestrzenna	<i>Pc</i>	<i>Pc</i>
<i>Z</i>	4	4
parametry komórki elementarnej:		
<i>a</i> [Å]	9,4584(2)	9,4291(3)
<i>b</i> [Å]	12,3874(2)	12,4895(4)
<i>c</i> [Å]	6,87680(10)	7,0128(2)
$\alpha, \gamma$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	100,991(2)	100,632(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	790.94(2)	811,68(4)

**Tabela 6.2.4.** Wyznaczona na podstawie pomiarów rentgenowskich geometria wiązania wodorowego w kryształach 4-fenyloimidazolu.

	4PhIdl (100K)	4PhIdl (293K)
N–H (Å)	0,88	0,86
H···N (Å)	1,93	1,96
N···N (Å)	2,799(2)	2,814(2)
N–H···N (°)	170,8	172,0

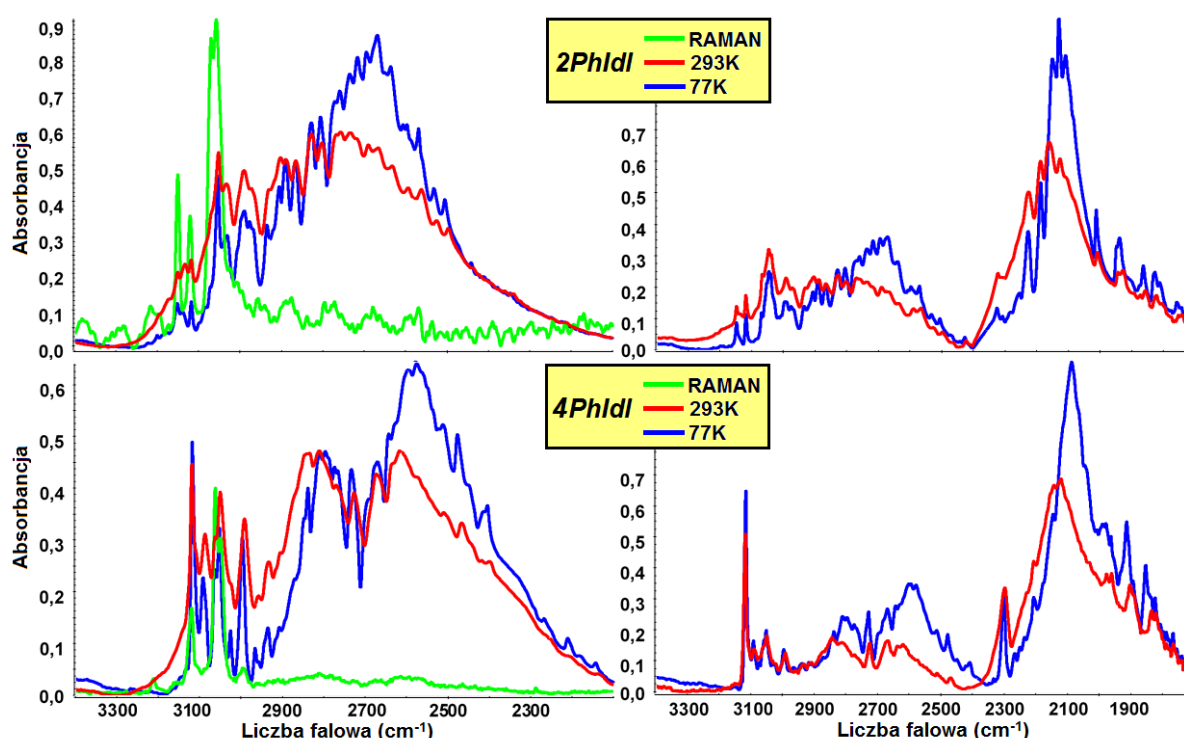
**Tabela 6.2.5.** Wybrane parametry geometryczne molekuly 4-fenyloimidazolu.

długość/kąt wiązania	4PhIdl (100K)		4PhIdl (293K)	
N1–C2 (Å)	1,349(2)	1,343(2)	1,331(3)	1,321(3)
N1–C5 (Å)	1,366(2)	1,373(2)	1,356(3)	1,355(3)
N3–C2 (Å)	1,317(2)	1,321(2)	1,310(3)	1,316(3)
N3–C4 (Å)	1,388(2)	1,387(2)	1,380(3)	1,379(3)
C4–C5 (Å)	1,370(2)	1,370(2)	1,363(3)	1,359(3)
C4–C41 (Å)	1,468(2)	1,472(2)	1,456(3)	1,461(3)
C41–C46 (Å)	1,402(2)	1,398(2)	1,387(3)	1,389(3)
C41–C42 (Å)	1,400(2)	1,396(2)	1,385(3)	1,377(3)
C42–C43 (Å)	1,386(3)	1,393(2)	1,383(4)	1,383(4)
C43–C44 (Å)	1,384(3)	1,391(3)	1,371(5)	1,373(4)
C44–C45 (Å)	1,388(3)	1,387(3)	1,356(4)	1,362(4)
C45–C46 (Å)	1,392(2)	1,394(2)	1,380(4)	1,382(3)

C2–N1C5 (°)	106,85(14)	107,06(13)	106,55(19)	107,13(18)
C2–N3–C4 (°)	105,17(13)	105,07(14)	105,43(18)	104,81(18)
N3–C2–N1 (°)	112,31(14)	112,32(14)	112,5(2)	112,6(2)
C5–C4–N3 (°)	109,04(15)	109,32(14)	108,2(2)	108,79(18)
C5–C4–C41 (°)	129,31(15)	129,48(15)	129,8(2)	129,9(2)
N3–C4–C41 (°)	121,61(14)	121,20(14)	122,04(18)	121,31(17)
C4–C5–N1 (°)	106,62(15)	106,24(14)	107,3(2)	106,7(2)

### 6.3. Efekty temperaturowe w widmach w podczerwieni polikrystalicznych próbek 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu

W początkowym etapie wykonywania badań spektroskopowych 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu rejestrowano widma polikrystalicznych próbek (**Rys. 6.3.1**). Pomiary te wykonano w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Dla pochodnych izotopowych tych związków uzyskano znaczny stopień rozcieńczenia izotopowego deuterem, mieszczący się w przedziale 65-75%.



**Rys. 6.3.1.** Widma polikrystalicznych próbek 2PhIdl i 4PhIdl, zmierzone metodą pastylek KBr w temperaturze 77K i 293K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widmo Ramana polikrystalicznej próbki 2PhIdl, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{C-H}$ . Efekty temperaturowe w zmierzonych widmach.

Pasma protonowych drgań rozciągających posiadają dobrze widoczną strukturę dwugałęziową: w widmach próbek polikrystalicznych 2-fenyloimidazolu gałąź krótkofalowa zlokalizowana jest w zakresie częstotliwości  $3300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , a długofalowa w zakresie  $2800\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ ; natomiast w widmach 4-fenyloimidazolu komponenta krótkofalowa znajduje się w przedziale częstotliwości  $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ , a składowa długofalowa pojawia się w przedziale  $2700\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ . Dla obydwu związków gałęzie spektralne pasm  $\nu_{\text{N-H}}$  mają w temperaturze pokojowej podobną intensywność. Jednak, gdy temperatura spada do 77K na tle konturu całego pasma zauważa się wyostrenie składowej długofalowej, w rezultacie gałąź niskiej częstotliwości ma znacznie większą intensywność niż składowa zlokalizowana przy wyższych częstościach. Podobne jakościowo efekty temperaturowe obserwuje się w widmach pochodnych izotopowych, w zakresie częstotliwości „szczytkowego” pasma protonowych drgań rozciągających.

Pasma  $\nu_{\text{N-D}}$  w widmach zdeuterowanych próbek badanych związków składają się z intensywnej komponenty krótkofalowej, z kolei gałąź długofalowa jest praktycznie niezauważalna. Co więcej, obniżenie temperatury układu pomiarowego do 77K nie przyczynia się do zmiany rozkładu intensywności składowych pasma deuteronowych drgań rozciągających, ale do jego zwężenia i wyostrenia linii widmowych. Wyraźnie widoczne jest więc, że temperaturowa ewolucja widma nie jest jednakowa w zakresie częstotliwości pasma „szczytkowego”  $\nu_{\text{N-H}}$  oraz pasma  $\nu_{\text{N-D}}$ .

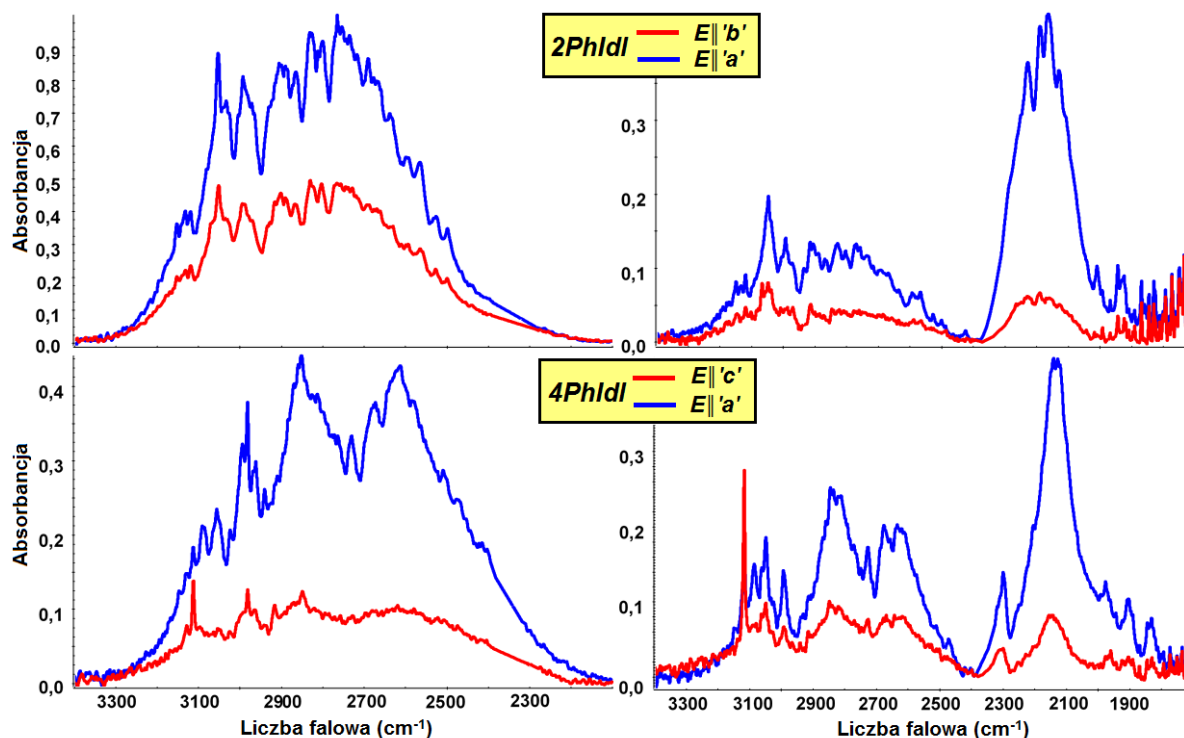
#### 6.4. Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach monokryształów 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu

Widma spolaryzowane kryształów 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu również mierzono w temperaturze 293K i 77K, otrzymane wyniki ukazano na **Rys. 6.4.1** i **Rys. 6.4.2**. Tak przeprowadzony eksperyment umożliwił zbadanie wpływu zmiany temperatury na kształt konturu najbardziej intensywnej składowej polaryzacyjnej widma (**Rys. 6.4.3**).

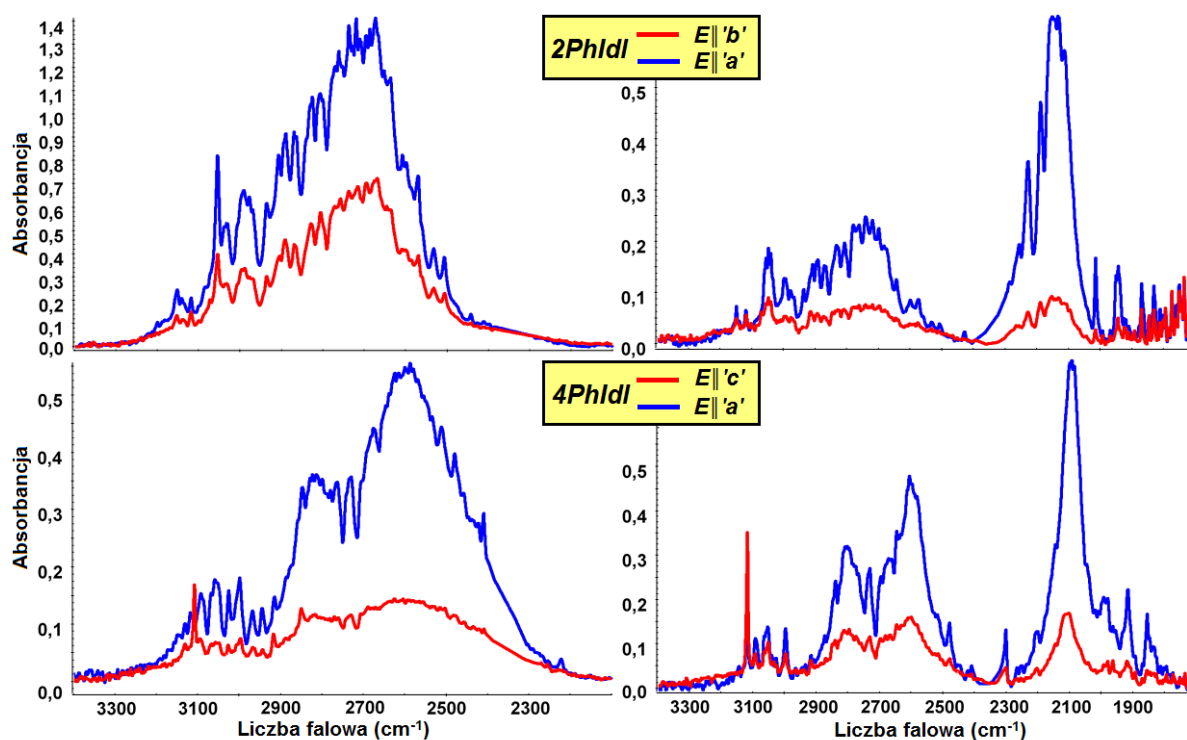
Analizując widma czystych i izotopowo rozcieńczonych deuterem monokryształów 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu zauważa się, że stosunek intensywności gałęzi krótkofalowej do gałęzi długofalowej pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  i pasma „szczytkowego”  $\nu_{\text{N-H}}$  zmienia się nieproporcjonalnie pod wpływem obniżenia temperatury (**Rys. 6.4.3**). W temperaturze 293K składowe te mają podobną intensywność, ale w 77K dostrzegalne jest znaczne wyostrenie długofalowej części pasm. Opisywane efekty temperaturowe są bardzo podobne do tych,

które zauważono w widmach próbek polikrystalicznych. W przypadku pasm  $\nu_{N-D}$  spektralnym efektem spadku temperatury do 77K jest niemal w pełni proporcjonalny wzrost intensywności konturu (**Rys. 6.4.3**). Zarówno w temperaturze 293K, jaki i w 77K bardziej intensywną część pasma stanowi składowa krótkofalowa, tymczasem długofalowa komponenta jest dosyć słabo widoczna. Wspomniane zależności występują również w widmach polikrystalicznych próbek, które poddano wcześniej wymianie izotopowej H/D.

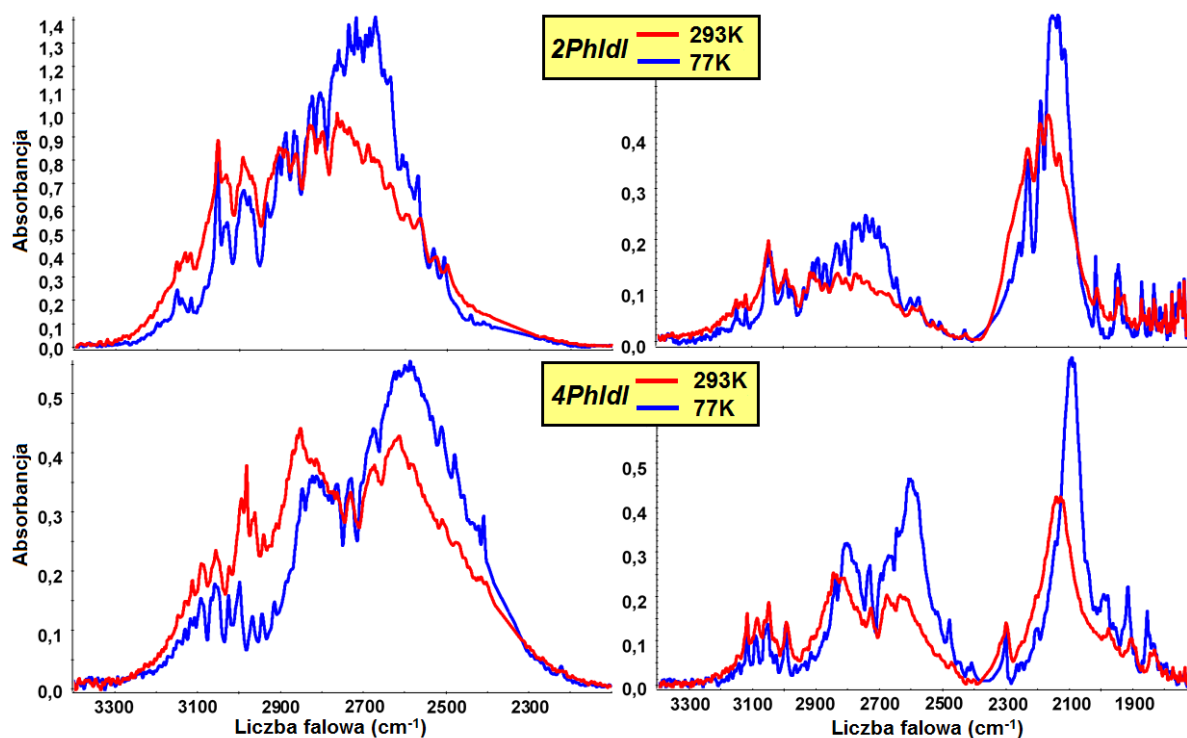
Wykonując pomiary spolaryzowanych widm dla ściany *ab* monokryształów 2-fenyloimidazolu najbardziej intensywną komponentę polaryzacyjną uzyskuje się, gdy wektor pola elektrycznego  $\vec{E}$  jest równoległy do osi krystalograficznej *a*, a słabszą, gdy jest równoległy do osi *b*. Z kolei mierząc widma dla ściany *ac* kryształów 4-fenyloimidazolu najbardziej intensywną składową polaryzacyjną otrzymuje się przy równoległej polaryzacji światła podczerwonego do osi *a*, natomiast znacznie słabszą, gdy wektor  $\vec{E}$  jest zorientowany równoległe do osi *c*. Te podstawowe efekty polaryzacyjne wynikające z czynników geometrycznych, ściślej mówiąc z ułożenia wektora natężenia pola elektrycznego względem zorientowanych przestrzennie zygzakowatych łańcuchów wiązań wodorowych, pojawiają się w całym zakresie częstotliwości analizowanych widm (**Rys. 6.4.1 i Rys. 6.4.2**).



**Rys. 6.4.1.** Spolaryzowane widma w podczerwieni czystych izotopowo i rozcieńczonych izotopowo monokryształów 2PhIdl i 4PhIdl, zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .



**Rys. 6.4.2.** Spolaryzowane widma w podczerwieni czystych izotopowo i rozcieńczonych izotopowo monokryształów 2PhIdl i 4PhIdl, zmierzone w temperaturze 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .



**Rys. 6.4.3.** Wpływ temperatury na najbardziej intensywną składową polaryzacyjną widm w podczerwieni monokryształów 2PhIdl i 4PhIdl, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .



W niskotemperaturowych widmach 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu obydwie gałęzie widmowe pasma  $\nu_{N-H}$  i pasma „szczętkowego”  $\nu_{N-H}$  nieproporcjonalnie zmieniają swoją intensywność przy zmianie orientacji wektora elektrycznego wiązki światła podczerwonego (**Rys. 6.4.2**). Omawiane pasma w całym swoim zakresie nie wykazują więc jednorodnych właściwości polaryzacyjnych, ale ich gałęzie spektralne charakteryzują się różnymi właściwościami dichroizmu liniowego, związane jest to ze skokową zmianą kierunku wektora wibracyjnego momentu przejścia pomiędzy składową krótkofalową i długofalową.

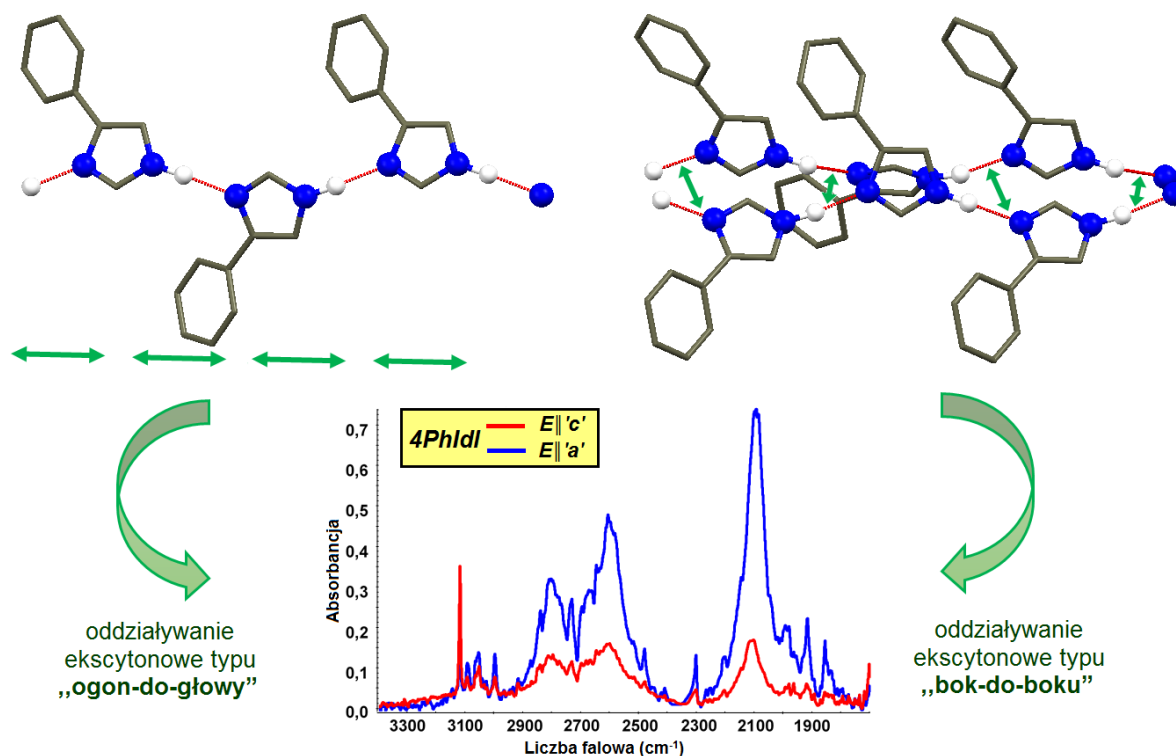
Właściwości spektralne kryształów 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu są więc bardzo podobne, w przypadku widm obu związków pasma protonowych i deuteronowych drgań różnią się efektami temperaturowymi i polaryzacyjnymi, rezultaty te mogą wydawać się początkowo zupełnie niezrozumiałe na tle uzyskanych wcześniej wyników.

### 6.5. Mechanizm generowania widm w podczerwieni kryształów 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu

Efekty temperaturowe i polaryzacyjne, które można zauważyć w widmach czystych izotopowo kryształów 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu przypominają efekty spektralne widm kryształów zaliczonych do grupy „A”. W temperaturze 77K pomiędzy wiązaniami wodorowymi dominuje oddziaływanie przenoszone poprzez łatwo polaryzowalne elektrony  $\pi$ , czyli sprzężenie ekscytonowe typu „ogon-do-głowy”. W wyższych temperaturach jądra atomowe drgają z wyższą amplitudą, co skutkuje zanikiem oscylującego wzdłuż łańcuchów prądu elektronowego i wzrostem procentowego udziału oddziaływań van der Waalsa. Te wywołane przez temperaturę zmiany w sposobie sprzęgania się wiązań wodorowych uwiadcniają się w efektach spektralnych mierzonych widm. **Rozszczepienie Davydowa** widoczne w niskotemperaturowych widmach monokryształów analizowanych związków oraz wyostrenie intensywności długofalowej części pasma  $\nu_{N-H}$  w porównaniu do składowej krótkofalowej świadczy o tym, że najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe zachodzą wzdłuż łańcuchów wiązań wodorowych. Natomiast w temperaturze pokojowej struktura subtelna widma jest znacznie bardziej uproszczona, najprawdopodobniej więc wiązania wodorowe sprzęgają się ekscytonowo głównie „poprzez-przestrzeń” w efekcie zachodzenia **oddziaływań dipol-dipolowych**.

Sytuacja komplikuje się, gdy próbki 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu podda się wymianie izotopowej H/D. Powszechnie znany jest fakt, że zamiana atomu wodoru na deuter

w mostku wodorowym może mieć wpływ na geometrię wiązania. Powstałe po rozcieńczeniu izotopowym badanych układów molekularnych wiązanie deuterowe  $N-D\cdots N$  jest słabsze niż wiązanie wodorowe, a więc i nieco dłuższe, jest to tak zwany *efekt Ubbelohde'a*. Należy także zwrócić uwagę na to, że atom deuteru ma masę dwukrotnie większą niż proton, a częstotliwość drgania protonu jest w przybliżeniu  $\sqrt{2}$  razy większa w porównaniu z częstotliwością drgania deuteronu. Dlatego pełnosymetryczne drgania atomów deuteru w łańcuchach 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu (drgania o niższej energii niż drgania protonów) nawet w niskich temperaturach nie są w stanie efektywnie wzbudzić prądu elektronowego. Dodatkowym czynnikiem, który nie sprzyja wygenerowaniu prądu elektronowego jest również to, że w pierścieniu imidazolu grupa protonodonorowa i akceptorowy atom azotu nie są położone bezpośrednio obok siebie. Wiązania deuterowe  $N-D\cdots N$  w sieci krystalicznej tych związków nie mogą się więc sprzęgać ekscytonowo wzdłuż łańcucha jak „ogon-do-głowy”, ale oddziaływanie ekscytonowe zachodzi „bocznie” niezależnie od panującej w układzie temperatury. Z tej też przyczyny pasma deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{N-D}$ , wykazują efekty temperaturowe oraz efekty dichroizmu liniowego charakterystyczne dla widm kryształów grupy „B”.



**Rys. 6.5.1.** Wpływ dwóch typów konkurujących ze sobą oddziaływań ekscytonowych na kształt struktury subtelnej niskotemperaturowego widma monokryształów 4-fenyloimidazolu.

Co ciekawe, ewolucja temperaturowa oraz efekty polaryzacyjne zauważone w zakresie częstotliwości pasma „szczytkowego”  $\nu_{N-H}$  pozwalają przypuszczać, że pozostałe w łańcuchach po rozcieńczeniu izotopowym protony w dalszym ciągu sprzęgają się za pomocą mechanizmu oddziaływania ekscytonowego typu „ogon-do-głowy”.

Izotopowo rozcieńczone deuterem kryształy 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu posiadają właściwości spektralne „pośrednie” pomiędzy tymi, które zaobserwowano dla kryształów grupy „A” i „B”. Zaprezentowane w tym rozdziale wyniki nie przeczą zaproponowanemu wcześniej dla łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych modelowi oddziaływań ekscytonowych, wskazują raczej, że w niektórych przypadkach na sposób realizacji tych oddziaływań, oprócz struktury elektronowej związku i temperatury, może mieć też wpływ rodzaj obecnych w mostkach izotopów wodoru.

## Rozdział VII.

### ANALIZA SPOLARYZOWANYCH WIDM W PODCZERWIENI KRYSTAŁÓW PIRAZOLU I CHINOLIN-2(1H)-ONU

---

#### 7.1. Wprowadzenie

Przedstawione dotychczas rezultaty pomiarów spektroskopowych wyraźnie pokazują, że uznanie mechanizmu sprzężenia Davydowa, obejmującego wiązania wodorowe w kryształach molekularnych, za niezmienny w szerokim zakresie temperatury jest nie do końca słuszne. Stwierdzono bowiem, że zmiany temperatury mogą w istotny sposób wpływać na charakter oddziaływań pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanach wibracyjnie wzbudzonych drgań protonowych, a to z kolei wywiera silny wpływ na kształt struktury subtelnej pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ . Wywołana przez temperaturę zmiana mechanizmu sprzężenia ekscytonowego, w przypadku niektórych asocjatów o „korzystnej” budowie elektronowej molekuł, znajduje swoje odbicie w zmianie efektów dichroizmu liniowego. Mocnym dowodem potwierdzającym słuszność wysuniętego stwierdzenia są szczegółowe badania wpływu temperatury na wielkość charakterystycznych efektów *rozszerzenia Davydowa*, przeprowadzone dla spolaryzowanych widm kryształów pirazolu (Pzl) i chinolin-2(1H)-onu (2HQ). Obydwa związki okazały się idealnymi do tych badań układami molekularnymi, gdyż efekty dichroizmu liniowego w ich spolaryzowanych widmach wydają się być bardzo silnie zależne od zmian temperatury, w porównaniu z analogicznymi właściwościami spektralnymi około stu innych układów łańcuchowych, które zbadano w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego. Spolaryzowane widma kryształów pirazolu były już analizowane ponad dekadę temu przez Flakusa i Machelską [153], celem tych rozważań było bliższe poznanie zjawiska „*samoorganizacji izotopowej H/D*” oraz *efektów izotopowych H/D „dalekiego zasięgu”*. Pomimo zakończonej sukcesem interpretacji wspomnianych zjawisk fizycznych, w pracy tej nie przedstawiono jednak zadawalającego wyjaśnienia silnej temperaturowej ewolucji kształtu konturów pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  oraz zmiany efektów polaryzacyjnych wraz z obniżaniem temperatury. Zatem uzasadnione wydaje się powrót do analizy spolaryzowanych widm kryształów omawianej substancji, oraz próba powiązania otrzymanych wyników z nowo zaproponowanym do opisu widm łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych modelem oddziaływań ekscytonowych. W tym też celu ponownie wykonano pomiary widm kryształów czystych izotopowo i deuterowych pochodnych.

## 7.2. Struktura krystalograficzna pirazolu i chinolin-2(1H)-onu [184-190]

Obydwa badane związki krystalizują w układzie rombowym, pirazol należy do grupy symetrii przestrzennej  $P2_1cn$ , a chinolin-2(1H)-on do grupy  $P2_12_12_1$ . W komórce elementarnej pirazolu znajduje się osiem cząsteczek ( $Z = 8$ ). Rozmiary tejże komórki określają następujące periody identyczności:  $a = 8,190 \text{ Å}$ ,  $b = 12,588 \text{ Å}$ ,  $c = 6,773 \text{ Å}$ . Cząsteczki pirazolu łączą się ze sobą za pośrednictwem mostków wodorowych  $N-H\cdots N$ , tworząc w ten sposób długie, zygzakowate łańcuchy biegnące równolegle do osi krystalograficznej  $c$ . W przypadku drugiego związku na jedną komórkę elementarną przypadają cztery molekuly chinolin-2(1H)-onu ( $Z = 4$ ), a jej parametry sieciowe mają następujące wartości:  $a = 4,7333(6) \text{ Å}$ ,  $b = 12,0590(15) \text{ Å}$ ,  $c = 12,3012(15) \text{ Å}$ . W sieci krystalicznej chinolin-2(1H)-onu łańcuchy wiązań wodorowych  $N-H\cdots O$  są ułożone równolegle do osi krystalograficznej  $a$ . Pozostałe ważne parametry sieci krystalograficznej pirazolu i chinolin-2(1H)-onu zawiera zamieszczona niżej **Tabela 7.2.1**, a odległości pomiędzy atomami tworzącymi wiązania wodorowe  $N-H\cdots N$  i  $N-H\cdots O$  oraz kąty tych wiązań zamieszczono w **Tabeli 7.2.2**. Na **Rys. 7.2.1-7.2.4** przedstawiono rozmieszczenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci kryształów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu.

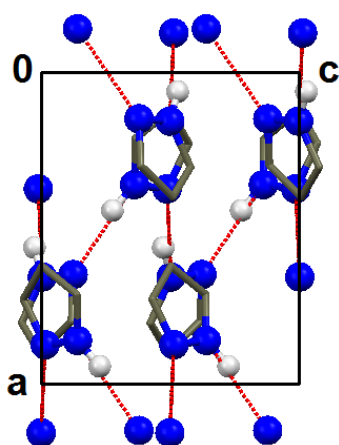
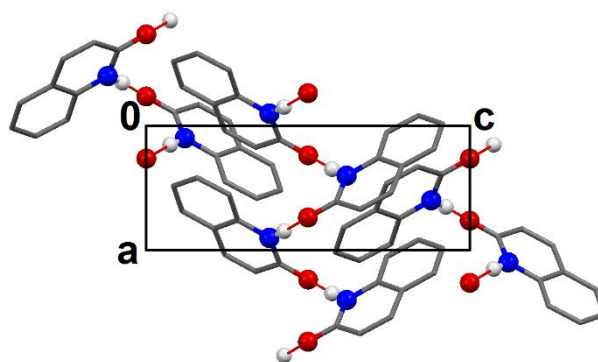
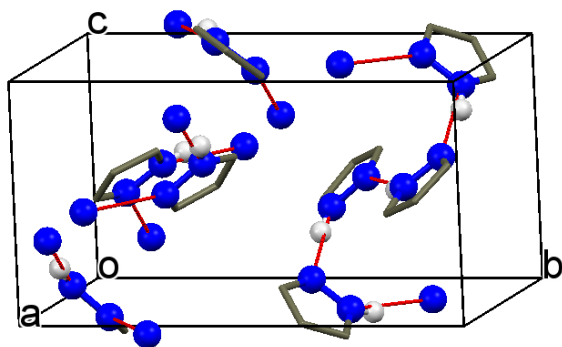
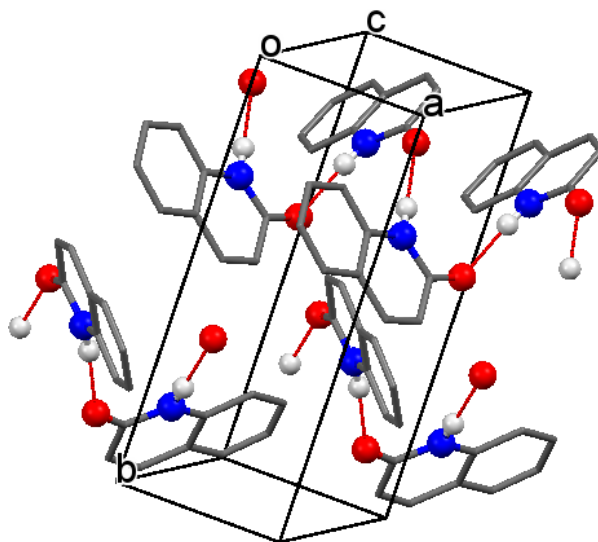
Należy też zaznaczyć, że wzięte do badań związki chemiczne zostały zakupione w firmie *Sigma-Aldrich* i nie było konieczne poddawanie ich dodatkowej krystalizacji z roztworu w celu uzyskania lepszego stopnia czystości substancji.

**Tabela 7.2.1.** Parametry sieci krystalicznej pirazolu i chinolin-2(1H)-onu.

Dane krystalograficzne	pirazol	chinolin-2(1H)-on
układ krystalograficzny	rombowy	rombowy
grupa przestrzenna	$P2_1cn$	$P2_12_12_1$
$Z$	8	4
parametry komórki elementarnej:		
$a [\text{Å}]$	8,190	4,7333(6)
$b [\text{Å}]$	12,588	12,0590(15)
$c [\text{Å}]$	6,773	12,3012(15)
$\alpha, \gamma [^\circ]$	90	90
$\beta [^\circ]$	90	90
$V [\text{Å}^3]$	698,267	702,139

**Tabela 7.2.2.** Geometria wiązania wodorowego w kryształach.

pirazol		chinolin-2(1H)-on	
N–H (Å)	0,908	N–H (Å)	0,900
H···N (Å)	1,982 1,997	H···O (Å)	1,933
N···N (Å)	2,863 2,871	N···O (Å)	2,822
N–H···N (°)	163,15 161,08	N–H···O (°)	169,60

**Rys. 7.2.1.** Rzut sieci krystalograficznej PzI na płaszczyznę *ac*.**Rys. 7.2.2.** Rzut sieci krystalograficznej 2HQ na płaszczyznę *ac*.**Rys. 7.2.3.** Komórka elementarna PzI.**Rys. 7.2.4.** Komórka elementarna 2HQ

### 7.3. Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach pirazolu i chinolin-2(1H)-onu

Badania spektroskopowe pirazolu obejmowały pomiary widm aż czterech różnych izotopomerów: wodorowo związanych układów zawierających w pierścieniu pirazolu atomy wodoru (PzI) lub deuteru (PzI- $d_3$ ), oraz deuterowo powiązanych pochodnych, które również w pierścieniu posiadały wodór (PzI- $d_1$ ) albo deuter (PzI- $d_4$ ). Sposób otrzymywania wymienionych tu izotopomerów został już wcześniej opisany (Rozdział III). Natomiast dla chinolin-2(1H)-onu zarejestrowano widma dwóch pochodnych izotopowych, wodorowo (2HQ) i deuterowo (2HQ- $d_1$ ) związanych układów.

Pomiary widm w podczerwieni izotopomerów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu przeprowadzono dla dwóch wzajemnie do siebie prostopadłych polaryzacji promieniowania podczerwonego. Widma rejestrowano w temperaturze 293 K i 77 K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Uzyskane wyniki przedstawiono na **Rys. 7.3.1-7.3.3**, natomiast efekty temperaturowe w zmierzonych widmach obydwu związków i ich pochodnych izotopowych pokazano na **Rys. 7.3.4-7.3.6**. Na **Rys. 7.3.7-7.3.9** zilustrowano z kolei wpływ temperatury na wielkość efektów *rozszczenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach kryształów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu.

W widmach monokrystalicznych próbek izotopomerów analizowanych związków, które zmierzono w temperaturze pokojowej zauważalne jest to, że komponenty polaryzacyjne o dwugłęziowej strukturze posiadają bardzo podobny kształt konturu pasma oraz charakteryzują się niemal proporcjonalnym rozkładem intensywności dwóch gałęzi widmowych (**Rys. 7.3.1-7.3.6**). Tak więc, w wysokiej temperaturze efekty *rozszczenia Davydowa* są praktycznie niewidoczne w spolaryzowanych widmach w podczerwieni tych układów molekularnych.

Wpływ obniżenia temperatury na właściwości spektralne monokryształów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu jest dosyć skomplikowany. W temperaturze 77K gałąź długofalowa pasm  $\nu_{N-H}$  (poniżej  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) i  $\nu_{N-D}$  (poniżej  $2300\text{ cm}^{-1}$ ) jest bardziej intensywna niż komponenta krótkofalowa (**Rys. 7.3.4-7.3.6**). Wraz ze spadkiem temperatury układu pomiarowego (293-77K) obserwuje się zmianę stosunku intensywności przeciwnych gałęzi widmowych pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, czyli znaczny wzrost intensywności gałęzi długofalowej w porównaniu do składowej krótkofalowej.

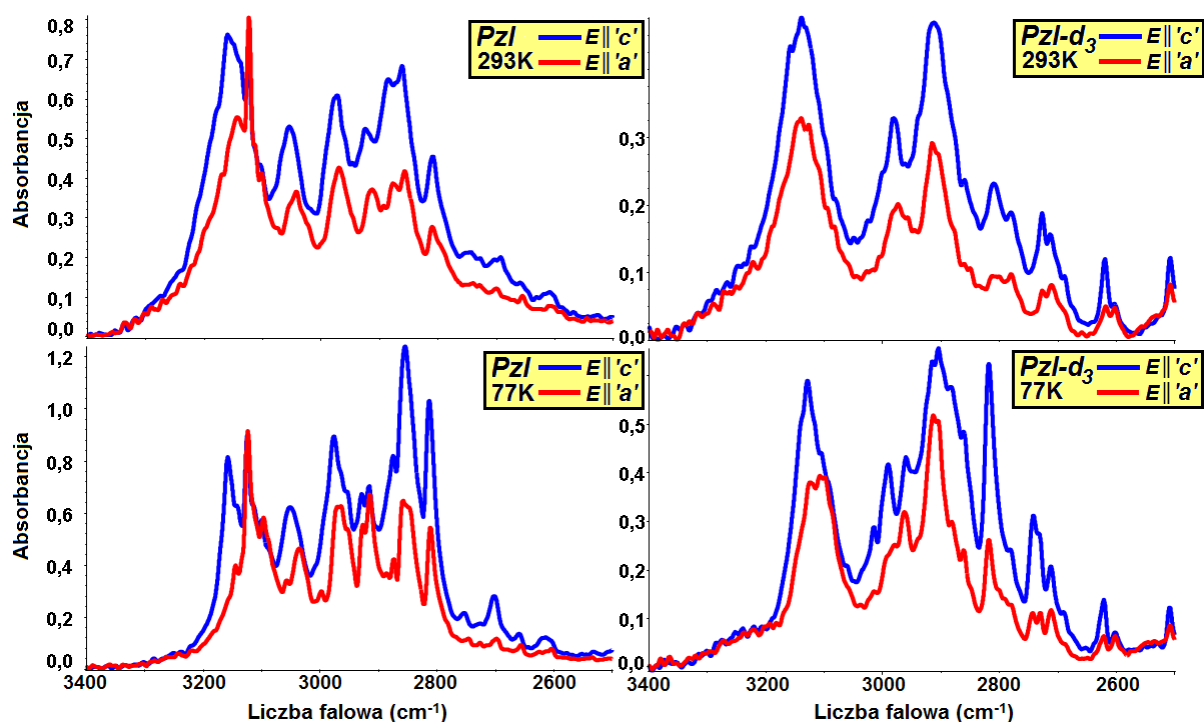


Spolaryzowane widma kryształów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu wykazują podstawowe efekty polaryzacyjne, czyli tak zwane efekty „*pierwszego rodzaju*”, oraz ekstremalnie silne efekty dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*” (Rys. 7.3.4-7.3.9).

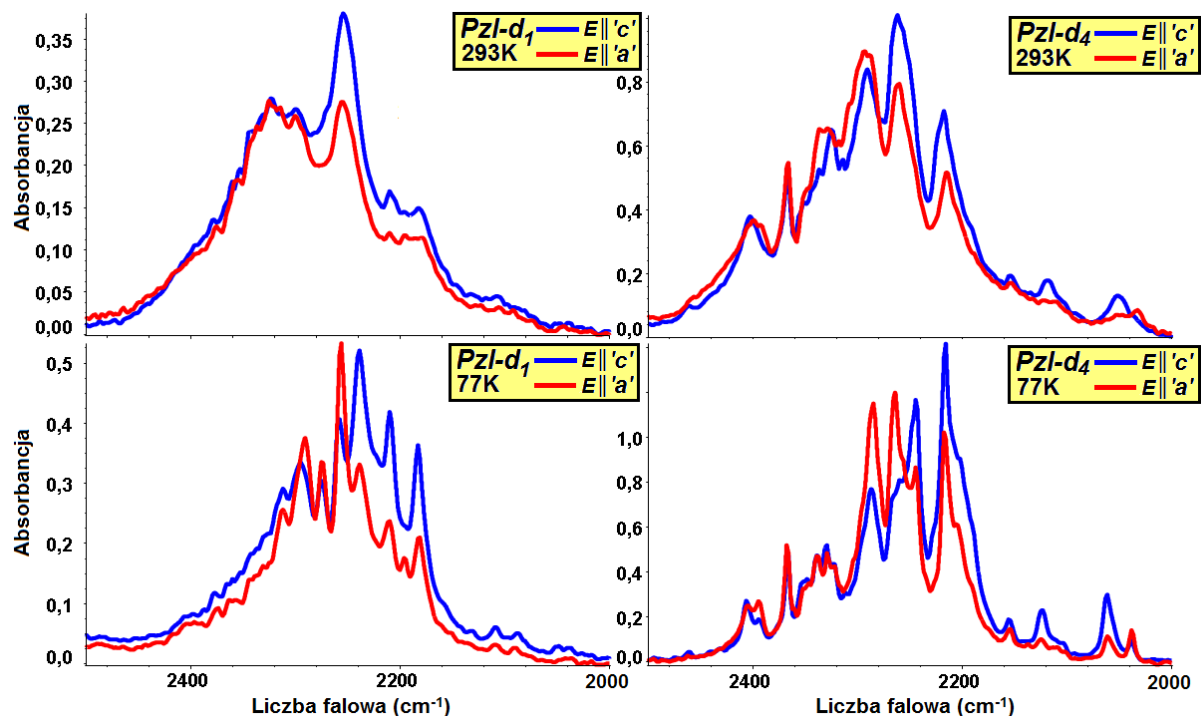
Podstawowy efekt polaryzacyjny zależy oczywiście od położenia wektora natężenia pola elektrycznego  $\vec{E}$  względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów mostków wodorowych. W przypadku spolaryzowanych widm kryształów pirazolu mierzonych dla ściany *ac*, najbardziej intensywną składową polaryzacyjną uzyskuje się, gdy wektor pola elektrycznego  $\vec{E}$  jest równoległy do osi krystalograficznej *c*, a znacznie słabsza komponenta polaryzacyjna rejestrowana jest przy prostopadłej orientacji wektora pola elektrycznego  $\vec{E}$  do osi krystalograficznej *c* (równoległej do osi *a*). Z kolei wykonując pomiary spolaryzowanych widm dla ściany *ac* kryształów chinolin-2(1H)-onu, bardziej intensywną składową polaryzacyjną otrzymuje się, gdy wektor  $\vec{E}$  jest ułożony równoległe do osi *a*, natomiast mniej intensywną komponentę polaryzacyjną, kiedy jest równoległy do osi *c*.

Występujące w niskotemperaturowych widmach wszystkich izotopomerów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu efekty dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*”, cechują się silnie nieproporcjonalnym rozkładem intensywności gałęzi widmowych dwóch komponent polaryzacyjnych oraz zróżnicowanymi właściwościami spektralnymi przeciwnych gałęzi widmowych pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających. Ponadto, zgodnie z założeniami modelu sprzężenia ekscytonowego opracowanego przez Davydowa, najbardziej intensywna część pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających zostaje podzielona na multiplet.

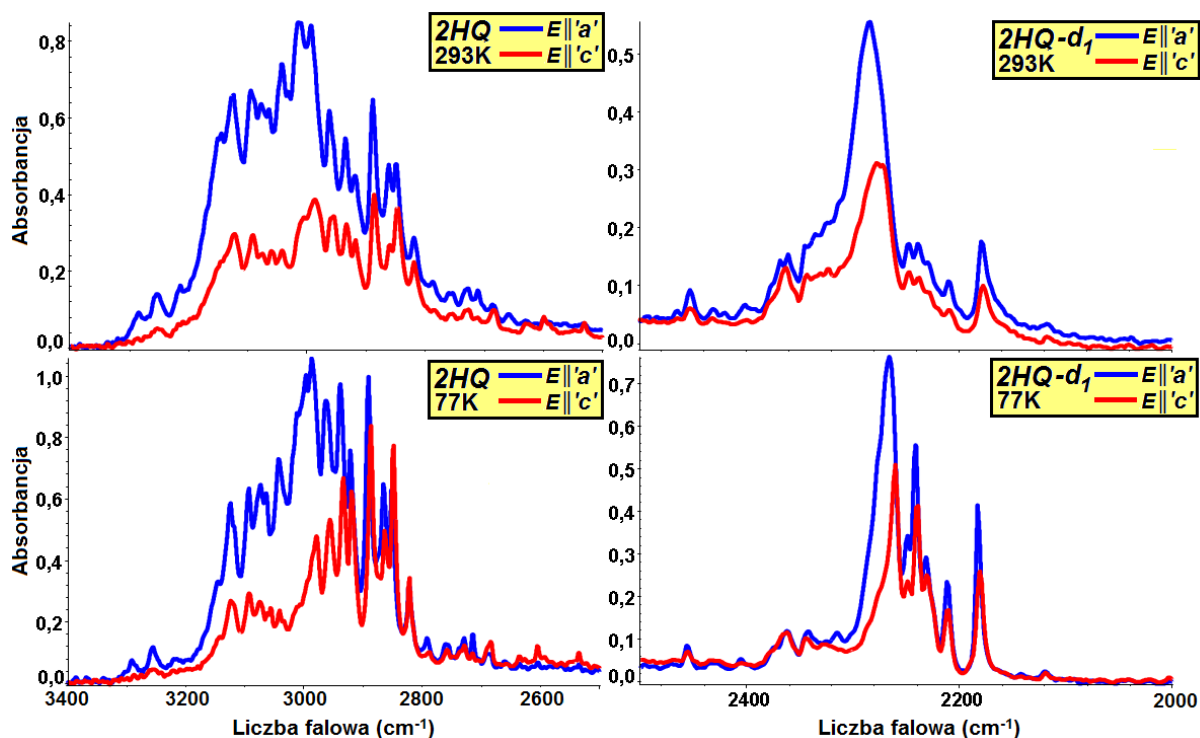
Efekty *rozszczenia Davydowa* zaobserwowane w spolaryzowanych widmach rozpatrywanych w tym rozdziale związków, które zostały zmierzone w temperaturze ciekłego azotu, można sklasyfikować jako ekstremalnie silne, jeśli porówna się je z podobnymi efektami spektralnymi, występującymi w widmach innych kryształów, które zawierają zygzakowate łańcuchy wiązań wodorowych (na przykład z efektami polaryzacyjnymi zaobserwowanymi w niskotemperaturowych widmach układów, takich jak 1,2,4-triazol lub 4-bromo-3,5-dimetylopirazol). Istotne jest również to, że w widmach kryształów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu, zmierzonych w temperaturze pokojowej, efekty dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*” i efekty *rozszczenia Davydowa* praktycznie zanikają, co w konsekwencji skutkuje tym, że pasma  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  mają znacznie uproszczony kształt struktury subtelnej. Opisywane tu właściwości spektralne pirazolu i chinolin-2(1H)-onu wyróżniają te związki na tle innych wodorowo związanych układów łańcuchowych.



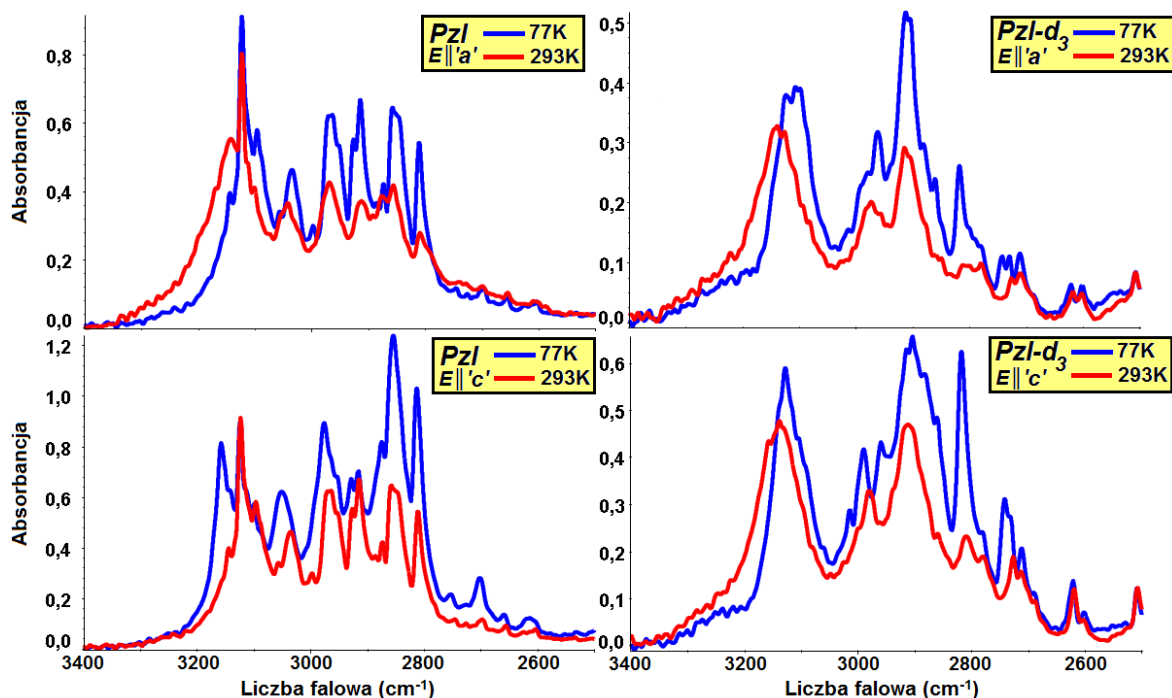
**Rys. 7.3.1.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek pochodnych izotopowych PzI i PzI-d<sub>3</sub>, zarejestrowane w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-H}$ .



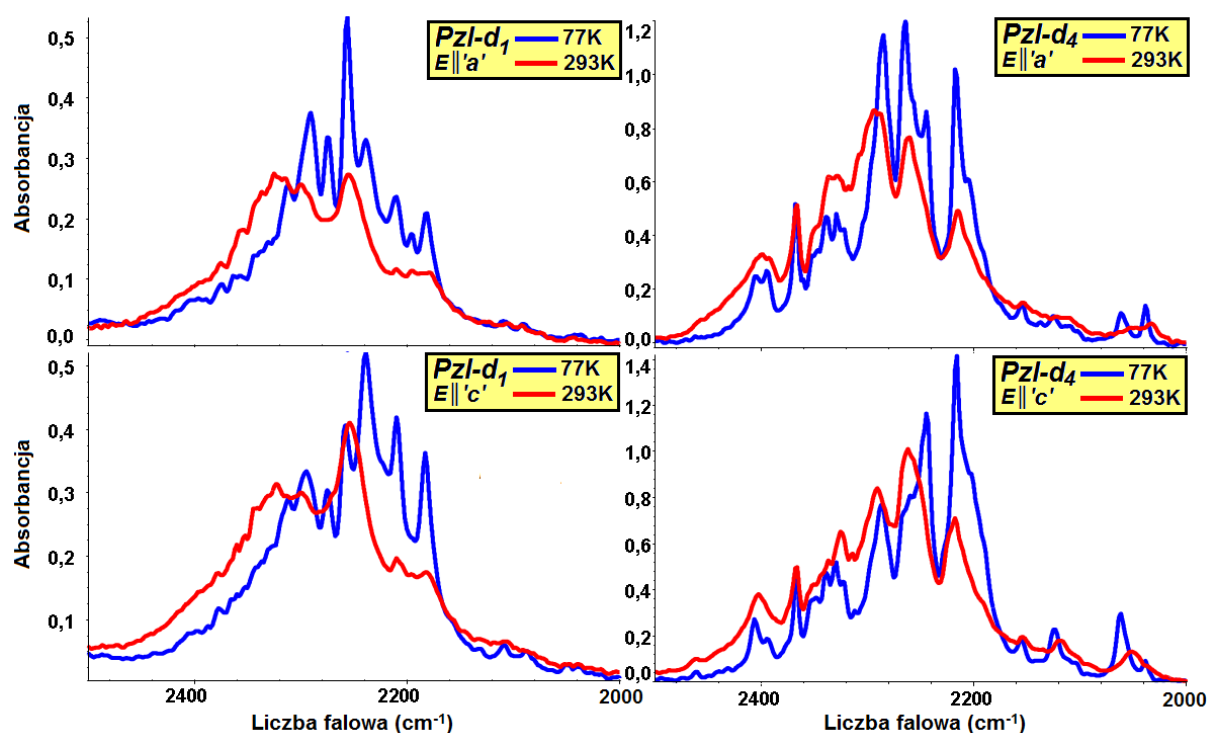
**Rys. 7.3.2.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek pochodnych izotopowych PzI-d<sub>1</sub> i PzI-d<sub>4</sub>, zarejestrowane w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-D}$ .



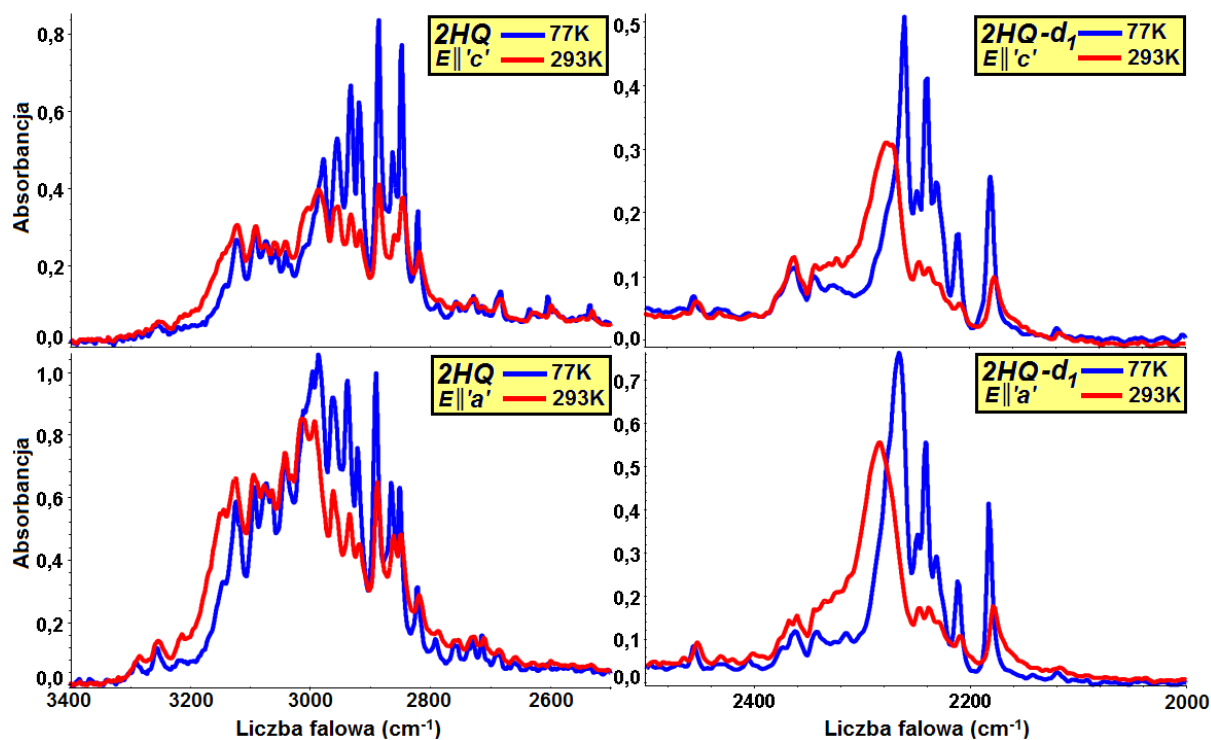
**Rys. 7.3.3.** Spolaryzowane widma w podczerwieni monokrystalicznych próbek pochodnych izotopowych 2HQ i 2HQ-d<sub>1</sub>, zarejestrowane w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .



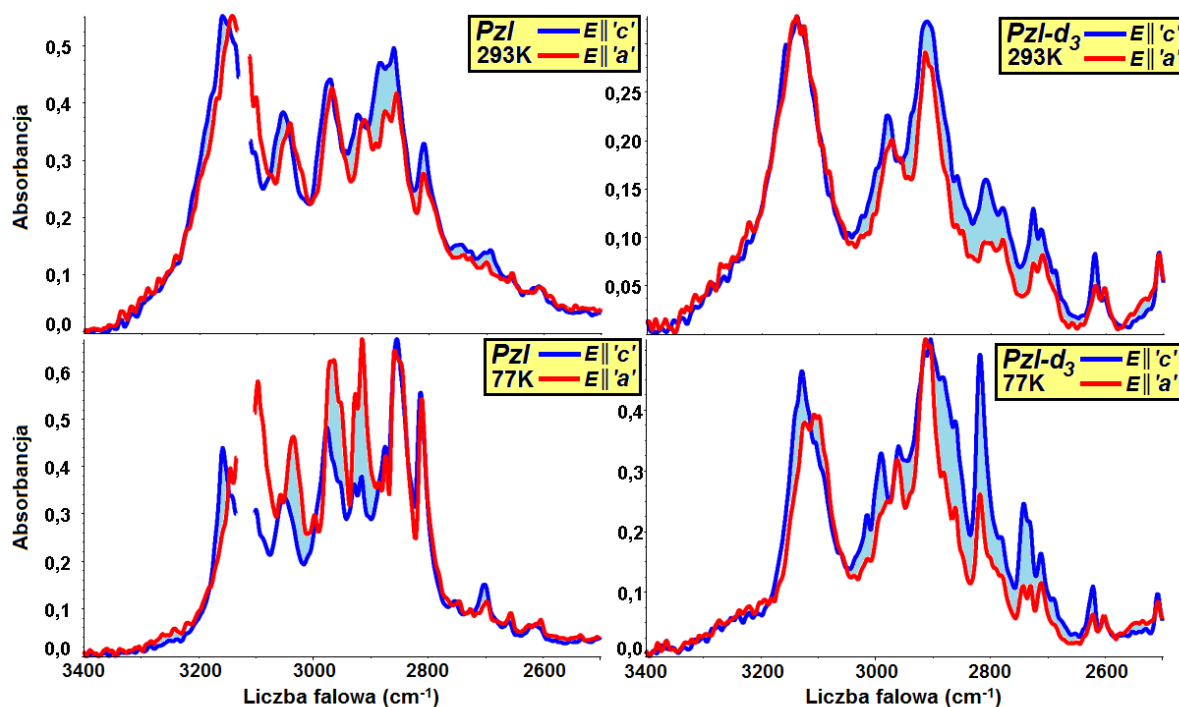
**Rys. 7.3.4.** Efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów PzI i PzI-d<sub>3</sub>, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-H}$ . Porównanie poszczególnych komponent polaryzacyjnych przedstawionych na **Rys. 7.3.1**. Wspólna skala.



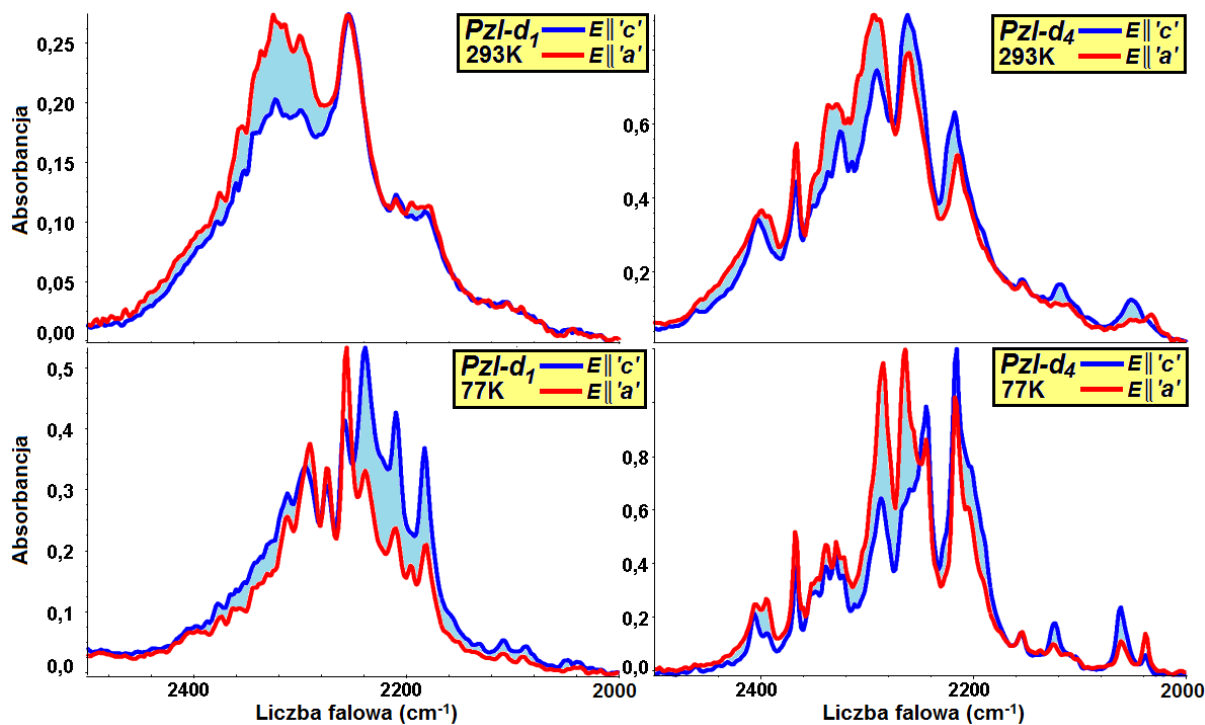
**Rys. 7.3.5.** Efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów PzI-d<sub>1</sub> i PzI-d<sub>4</sub>, w zakresie częstości pasma  $\nu_{N-D}$ . Porównanie poszczególnych komponent polaryzacyjnych przedstawionych na **Rys. 7.3.2**. Wspólna skala.



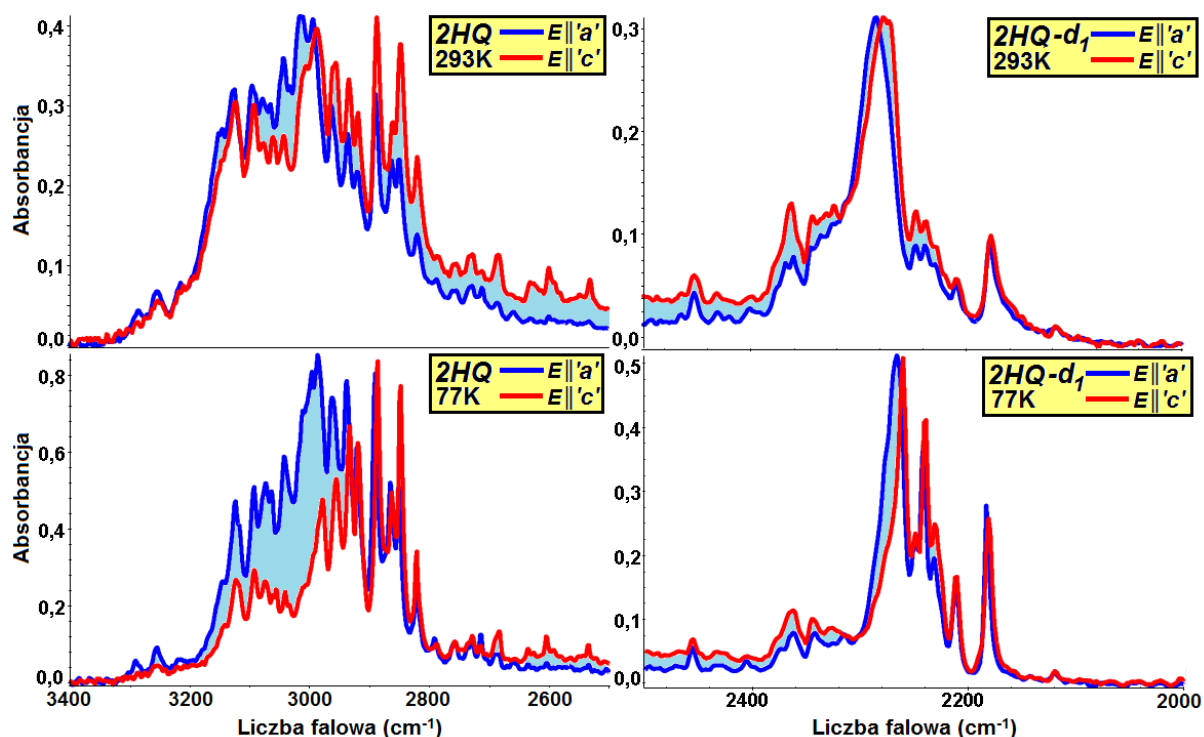
**Rys. 7.3.6.** Efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów 2HQ i 2HQ-d<sub>1</sub>, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Porównanie poszczególnych komponent polaryzacyjnych przedstawionych na **Rys. 7.3.3**. Wspólna skala.



**Rys. 7.3.7.** Zależne od temperatury efekty *rozszerzenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach monokryształów PzI w podczerwieni, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-H}$ . Komponenty polaryzacyjne z **Rys. 7.3.1** zostały narysowane w pełnej skali. Pasma  $\nu_{C-H}$  zostały wycięte.



**Rys. 7.3.8.** Zależne od temperatury efekty *rozszerzenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów PzI, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{N-D}$ . Komponenty polaryzacyjne z **Rys. 7.3.2** zostały narysowane w pełnej skali.



**Rys. 7.3.9.** Zależne od temperatury efekty *rozszerzenia Davydowa* w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów 2HQ, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Komponenty polaryzacyjne z **Rys. 7.3.3** zostały narysowane w pełnej skali.

#### 7.4. Efekty temperaturowe i wpływ temperatury na wielkość efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach pirazolu i chinolin-2(1H)-onu

Wykorzystując zaproponowany wcześniej dla łańcuchowych układów wiązań wodorowych dwupoziomowy model oddziaływań ekscytonowych pomiędzy mostkami wodorowymi w pierwszym stanie wzbudzonym protonowych drgań rozciągających, można wyróżnić dwie skrajne sytuacje: (i) stan ekscytonowy **TH** (wibracyjne oddziaływanie ekscytonowe typu „ogon-do-głowy”) ma niższą energię niż stan **SS** (wibracyjne oddziaływanie typu „bok-do-boku”) oraz (ii) stan ekscytonowy **SS** ma niższą energię niż stan **TH**. Względny wkład każdego z tych mechanizmów sprzężenia ekscytonowego opisuje temperaturowa relacja typu Boltzmanna. W danej temperaturze prawdopodobieństwo przejścia do stanu wzbudzonego zależy oczywiście od różnicy energii pomiędzy dwoma ekscytonowymi poziomami energetycznymi charakteryzującymi wiązania wodorowe w kryształach molekularnych. Przyjmując założenie, że luka energetyczna pomiędzy stanami jest bardzo duża w przypadku (ii) i stosunkowo mała w przypadku (i), przejście do stanu **TH** w przypadku (ii) jest praktycznie niemożliwe, podczas gdy przejście na wzbudzony poziom



energetyczny **SS** dla przypadku (i) jest już znacznie bardziej prawdopodobne. Z opisanego tu podejścia wyraźnie wynika, że procentowy udział każdego typu oddziaływania ekscytonowego w mechanizmie generowania widm w podczerwieni łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych zależy od zmian temperatury i od struktury elektronowej wodorowo związanych molekuł. Sprzężenie ekscytonowe typu **TH**, obejmujące sąsiadujące mostki wodorowe danego łańcucha, dominuje w temperaturze 77K, gdy w szkielecie molekularnym duże układy  $\pi$ -elektronowe są bezpośrednio połączone z wiązaniami wodorowymi (kryształy zaliczone do grupy „A”). Wraz ze wzrostem temperatury mechanizm ten staje się mniej uprzywilejowany, a prąd elektronowy oscylujący wzdłuż łańcuchów wiązań wodorowych zanika, ponieważ wzrasta amplituda ruchów oscylacyjnych. Mechanizm **TH** zostaje zastąpiony przez inny mechanizm oddziaływań ekscytonowych typu **SS**. Zależności te znajdują swoje odzwierciedlenie w efektach spektralnych spolaryzowanych widm kryształów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu, związane jest to z „korzystną” strukturą elektronową cząsteczek wspomnianych związków. Kiedy więc temperatura spada z 293K do 77K zauważa się, że względna intensywność gałęzi niskiej częstotliwości pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających rośnie znacznie silniej od intensywności gałęzi krótkofalowej.

Każdy indywidualny mechanizm oddziaływania ekscytonowego generuje własne widmo, które charakteryzuje się unikatowym rozkładem intensywności pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , oraz odmiennymi właściwościami dichroizmu liniowego. Oddziaływanie typu „*bok-do-boku*” zachodzące pomiędzy lokalnymi dimerami, czyli pomiędzy blisko położonymi mostkami wodorowymi, które należą do sąsiadujących ze sobą łańcuchów, jest odpowiedzialne za powstawanie pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ , w których dwie przeciwne gałęzie widmowe nie różnią się kierunkami dipolowych momentów przejść. W sieci krystalicznej związków, które należą do układu jednoskośnego lub rombowego, ekscytonowo sprzężone ze sobą wiązania wodorowe są zazwyczaj ułożone równolegle lub quasi-równolegle.

Zupełnie inne efekty polaryzacyjne zauważa się w spolaryzowanych widmach zygzakowatych łańcuchów wiązań wodorowych, gdy mostki wodorowe w każdym pojedynczym łańcuchu sprzężone są jak „*ogon-do-głowy*”. Gałęzie widmowe pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  znacząco różnią się pomiędzy sobą swoimi właściwościami dichroizmu liniowego. Całkowicie symetryczne drganie protonu w łańcuchu mostków wodorowych charakteryzuje się tym, że wektor momentu przejścia jest równoległy do kierunku łańcucha. Natomiast niecałkowicie symetryczne drganie protonu jest generowane przez wektor dipolowego



momentu przejścia prostopadły do kierunku łańcucha. Te dwa drgania protonów o innej symetrii przyczyniają się do powstania dwóch przeciwnych gałęzi spektralnych pasm protonowych lub deuteronowych drgań rozciągających, które wykazują zupełnie odmienne właściwości dichroizmu liniowego. Opisywany tu efekt jest bardzo dobrze widoczny w niskotemperaturowych widmach pirazolu i chinolin-2(1H)-onu, ponieważ **komponenty davydowskie** pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  różnią się kierunkami dipolowych momentów przejść.

Struktura elektronowa wodorowo związanych asocjatów molekularnych jest głównym czynnikiem determinującym sposób w jaki zachodzi sprzężenie ekscytonowe, a zatem również określa temperaturową zależność efektów **rozszczenia Davydowa** w widmach spolaryzowanych kryształów molekularnych. Grupy protonodonorowe i protonoakceptorowe w cząsteczkach pirazolu i chinolin-2(1H)-onu są częścią dużego układu  $\pi$ -elektronowego. Gdy w temperaturze 293K dominuje mechanizm **SS**, wówczas **komponenty davydowskie** pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  mają podobne właściwości polaryzacyjne, a efekty **rozszczenia Davydowa** w widmie są niewidoczne. Niskotemperaturowe widma dwóch badanych układów molekularnych reprezentują ten szczególny przypadek, gdy sprzężenie **TH** jest bardzo silne, co znacząco wpływa na wielkość efektów **rozszczenia Davydowa**.

Przedstawione w tym rozdziale badania jeszcze wyraźniej pokazują, że procentowy wkład każdego oddziaływania ekscytonowego, **SS** i **TH**, w generowanie widm wiązania wodorowego zależy od struktury elektronowej zasocjowanych molekuł, jak również od temperatury. Wywołana przez temperaturę zmiana udziału danego mechanizmu sprzężenia ekscytonowego, znajduje swoje odbicie w zmianie efektów dichroizmu liniowego. Omawiane efekty nie znalazły swojego odpowiednika w widmach w podczerwieni cyklicznych układów, takich jak dimery, trimery czy tetremery, są unikatową własnością kryształów molekularnych, które posiadają w sieci krystalicznej zygzakowate łańcuchy mostków wodorowych.

## Rozdział VIII.

# WŁAŚCIWOŚCI SPEKTRALNE WODOROWO ZWIĄZANYCH KRYSZTAŁÓW 4-TIOPIRYDONU

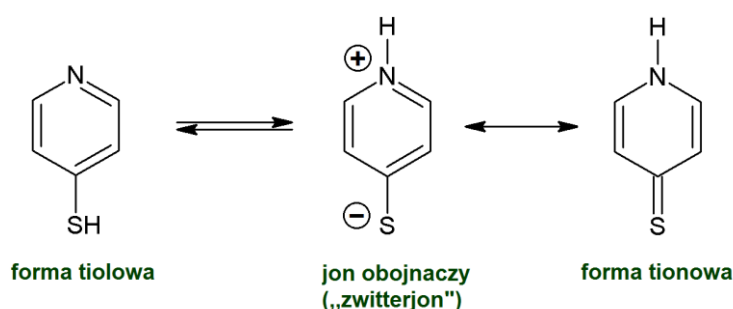
---

### 8.1. Wprowadzenie

Na podstawie dotychczasowych rozważań wyraźnie widać, że pojawienie się w spolaryzowanych widmach łańcuchowych układów wiązań wodorowych efektów *rozszczenia Davydowa* uzależnione jest od kilku istotnych czynników, między innymi od panującej w otoczeniu temperatury, własności elektronowych ciężkich atomów wchodzących w skład mostka wodorowego, a co ważniejsze od struktury elektronowej wodorowo związanych molekuł. Kiedy cząsteczki posiadają „korzystną” budowę elektronową, a ma to miejsce, gdy protonodawca jest częścią zdelokalizowanego układu  $\pi$ -elektronowego i jeśli to tylko możliwe również protonobiorca, oraz gdy atom donorowy i akceptorowy wiązania wodorowego ma dużą gęstość elektronową, wtenczas w niskotemperaturowych widmach zauważa się szczególnie silne efekty dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*” i efekty *rozszczenia Davydowa*. Przykładami takich związków są pirazol i chinolin-2(1H)-on, wiązania wodorowe w sieci krystalicznej tych układów są ze sobą silnie sprzężone ekscytonowo w obrębie pojedynczych łańcuchów za pośrednictwem łatwo polaryzowalnych elektronów  $\pi$ . Jednak w wyniku analizy widm w podczerwieni łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych, zmierzonych wcześniej w Zakładzie Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Śląskiego, udało się znaleźć związek, w którym te oddziaływania wydają się być jeszcze silniejsze, jest nim 4-tiopirydon. Pierwotnie zakładano, że podstawowe właściwości spektralne kryształów tego związku można wyjaśnić wykorzystując teorię „*silnego sprzężenia*” i stosunkowo prosty model quasi-liniowego dimeru, takie podejście pozwoliło zrozumieć przyczyny występowania zjawiska „*samoorganizacji izotopowej H/D*” w izotopowo rozcieńczonych deuterem kryształach [151]. Niemniej jednak opierając się na założeniach zastosowanego wówczas modelu trudno jest określić źródło skomplikowanych efektów temperaturowych oraz przyczyny temperaturowej zależności efektów *rozszczenia Davydowa*. Wobec powyższego celowa wydaje się ponowna interpretacja spolaryzowanych widm kryształów omawianej substancji, zwłaszcza z uwagi na fakt, że w niskich temperaturach uzyskuje się bardzo silne rozszczenie pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w porównaniu z widmami innych układów łańcuchowych.

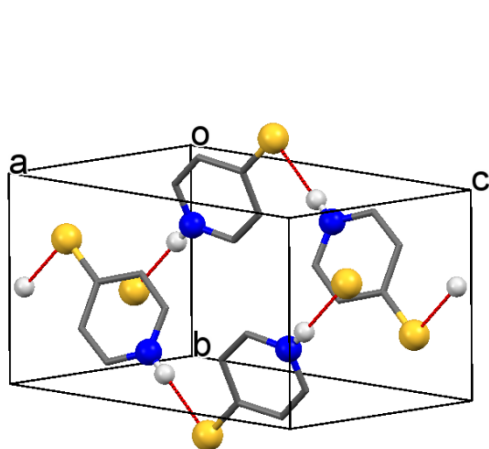
## 8.2. Struktura krystalograficzna 4-tiopirydonu [151,191-193]

Tautomeria tionowo-tiolowa 4-merkaptopirydyny jest powszechnie znanym zjawiskiem, dwie możliwe formy tautomeryczne pokazano na **Rys. 8.2.1**. Etter i jego współpracownicy wykazali, że w stanie krystalicznym równowaga przesunięta jest w kierunku formy tionowej [192,193]. Dowodem potwierdzającym wyniki badań krystalograficznych są pasma  $\nu_{\text{N-H}}$  w widmach w podczerwieni, wykazujące bardzo rozbudowaną strukturę subtelną.

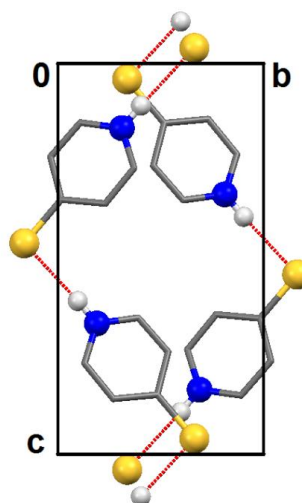


**Rys. 8.2.1.** Dwie formy tautomeryczne 4TPD, tiolowa i tionowa.

Wykorzystywaną w badaniach spektroskopowych substancję zakupiono w firmie *Sigma-Aldrich*. Kryształy 4-tiopirydonu należą do układu jednoskośnego i grupy symetrii przestrzennej  $P2_1/c$ . W obrębie komórki elementarnej tego związku znajdują się cztery nierównocenne molekuly ( $Z = 4$ ), a jej rozmiar wyznaczają następujące parametry sieciowe:  $a = 7,214(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,158(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,691(2) \text{ \AA}$ . Cząsteczki 4-tiopirydonu łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe typu  $\text{N-H}\cdots\text{S}$  tworząc większe asocjaty. W przypadku tego związku nieskończenie długie, zygzakowate łańcuchy wiązań wodorowych biegną równoległe do osi krystalograficznej  $c$ , co zilustrowano na **Rys. 8.2.2** i **Rys. 8.2.3**.



**Rys. 8.2.2.** Komórka elementarna 4TPD.



**Rys. 8.2.3.** Rzut sieci krystalograficznej 4TPD na płaszczyznę  $bc$ .

W Tabeli 8.2.1 zamieszczono podstawowe dane krystalograficzne tego związku, natomiast Tabela 8.2.2 zawiera odległości pomiędzy atomami wchodzącymi w skład mostka wodorowego  $N-H\cdots S$  oraz kąt tego wiązania.

**Tabela 8.2.1.** Parametry sieci krystalicznej 4-tiopirydon.

Dane krystalograficzne	4-tiopirydon
układ krystalograficzny	jednoskośny
grupa przestrzenna	$P2_1/c$
$Z$	4
parametry komórki elementarnej:	
$a$ [Å]	7,214(1)
$b$ [Å]	6,158(1)
$c$ [Å]	11,691(2)
$\alpha, \gamma$ [°]	90
$\beta$ [°]	90,41(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	519,345

**Tabela 8.2.2.** Geometria wiązania wodorowego w kryształach.

4-tiopirydon	
N–H (Å)	0,88
H $\cdots$ S (Å)	2,357
N $\cdots$ S (Å)	3,237
N–H $\cdots$ S (°)	176,99

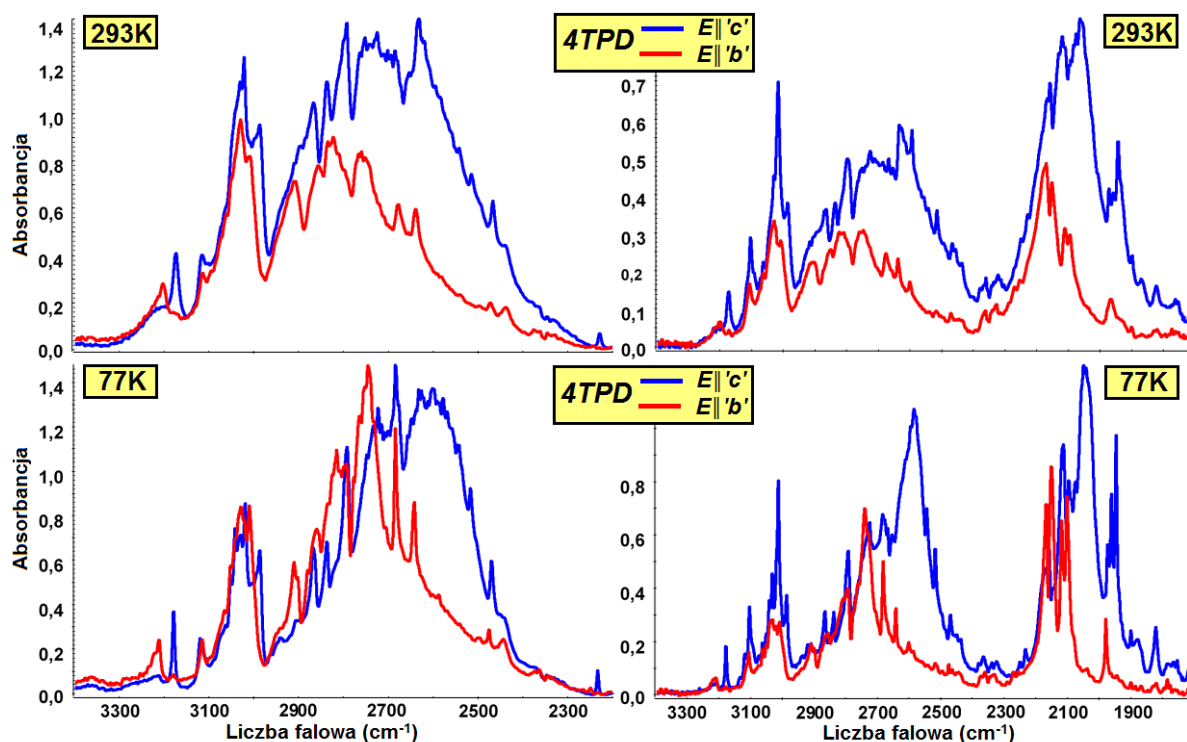
### 8.3. Efekty temperaturowe i efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach kryształów 4-tiopirydonu

Zaprezentowane widma monokryształów 4-tiopirydonu zostały zmierzone dla ściany krystalograficznej  $bc$ , w temperaturze 293K i 77K. W zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$ , „szczytkowego”  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  zauważyć można bardzo silny efekt dichroizmu liniowego „drugiego rodzaju” (Rys. 8.3.1) oraz silną ewolucję temperaturową kształtu struktury subtelnej wspomnianych pasm (Rys. 8.3.2). W widmie pochodnej izotopowej 4-tiopirydonu widoczny jest typowy efekt izotopowy, pasmo deuteronowych drgań rozciągających jest węższe i położone przy częstotliwości w przybliżeniu  $\sqrt{2}$  razy mniejszej niż pasmo  $\nu_{N-H}$ .

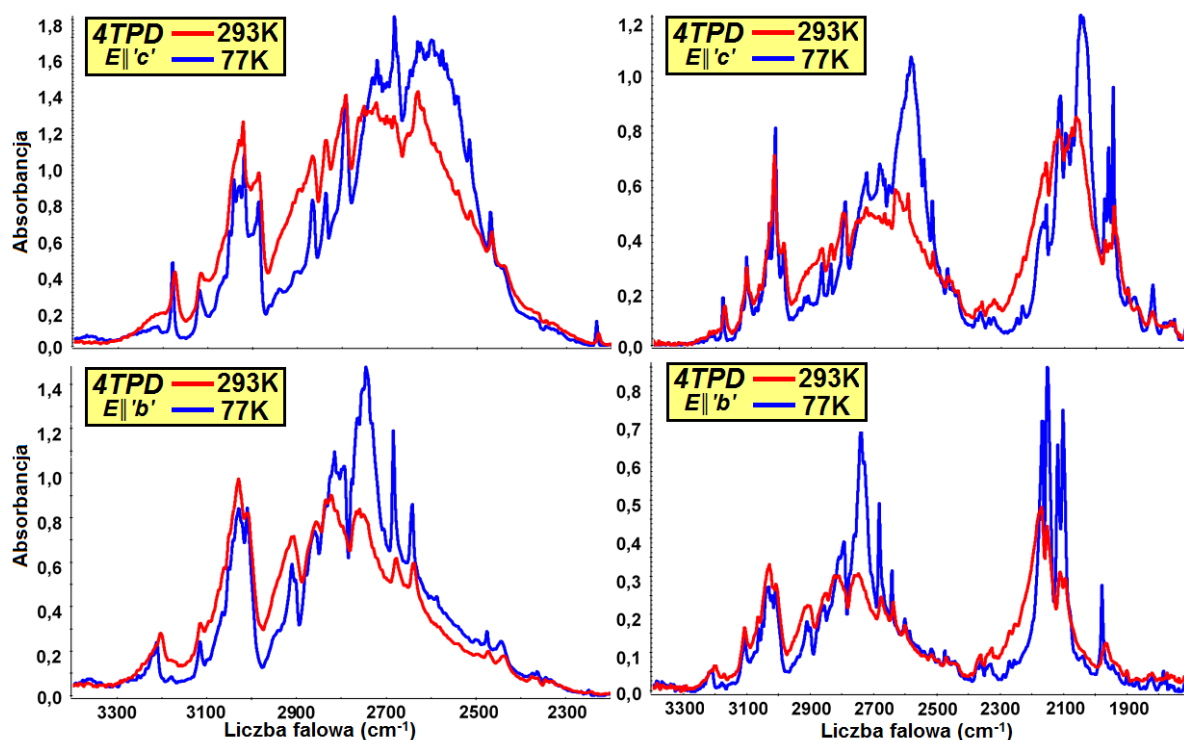
Pasma  $\nu_{N-H}$ , „szczytkowe”  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  wykazują dobrze rozwiniętą strukturę dwugąłęziową, a w temperaturze 293K intensywność obu składowych jest porównywalna.

Sytuacja zmienia się, gdy temperatura układu pomiarowego zostaje obniżona do 77K, w rejestrowanym widmie oprócz charakterystycznego wyostrenia wszystkich linii widmowych zauważa się, że gałąź widmowa położona przy niższych częstotliwościach zyskuje znacznie większą intensywność niż komponenta krótkofalowa (**Rys. 8.3.2**).

Podstawowy efekt polaryzacyjny wynikający z różnej orientacji wektora natężenia pola elektrycznego  $\vec{E}$  względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów wiązań wodorowych 4-tiopirydonu polega na tym, że najbardziej intensywną komponentę polaryzacyjną otrzymuje się, gdy wektor  $\vec{E}$  jest równoległy do osi krystalograficznej  $c$ , natomiast znacznie słabszą składową polaryzacyjną, gdy jest równoległy do osi  $b$  (**Rys. 8.3.1**). Efekty polaryzacyjne „drugiego rodzaju” w niskotemperaturowych widmach badanych kryształów charakteryzują się bardzo nieproporcjonalnymi zmianami intensywności dwóch gałęzi spektralnych przy zmianie polaryzacji światła podczerwonego (polaryzacja  $0^\circ$  i  $90^\circ$ ). Gałęzie widmowe pasm  $\nu_{N-H}$ , „szczątkowego”  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  cechują się także odmiennymi właściwościami polaryzacyjnymi, co jest bezpośrednio związane ze skokową zmianą kierunku wektora dipolowego momentu przejścia pomiędzy komponentą krótkofalową i długofalową. Należy również podkreślić, że najbardziej intensywna część analizowanych pasm rozszczepia się na multiplet (**Rys. 8.3.1**).



**Rys. 8.3.1.** Spolaryzowane widma w podczerwieni czystych izotopowo i rozcieńczonych izotopowo monokryształów 4TPD (35% H i 65% D), zmierzone w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .



**Rys. 8.3.2.** Efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów 4TPD, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Porównanie poszczególnych komponent polaryzacyjnych przedstawionych na **Rys. 8.3.1**.

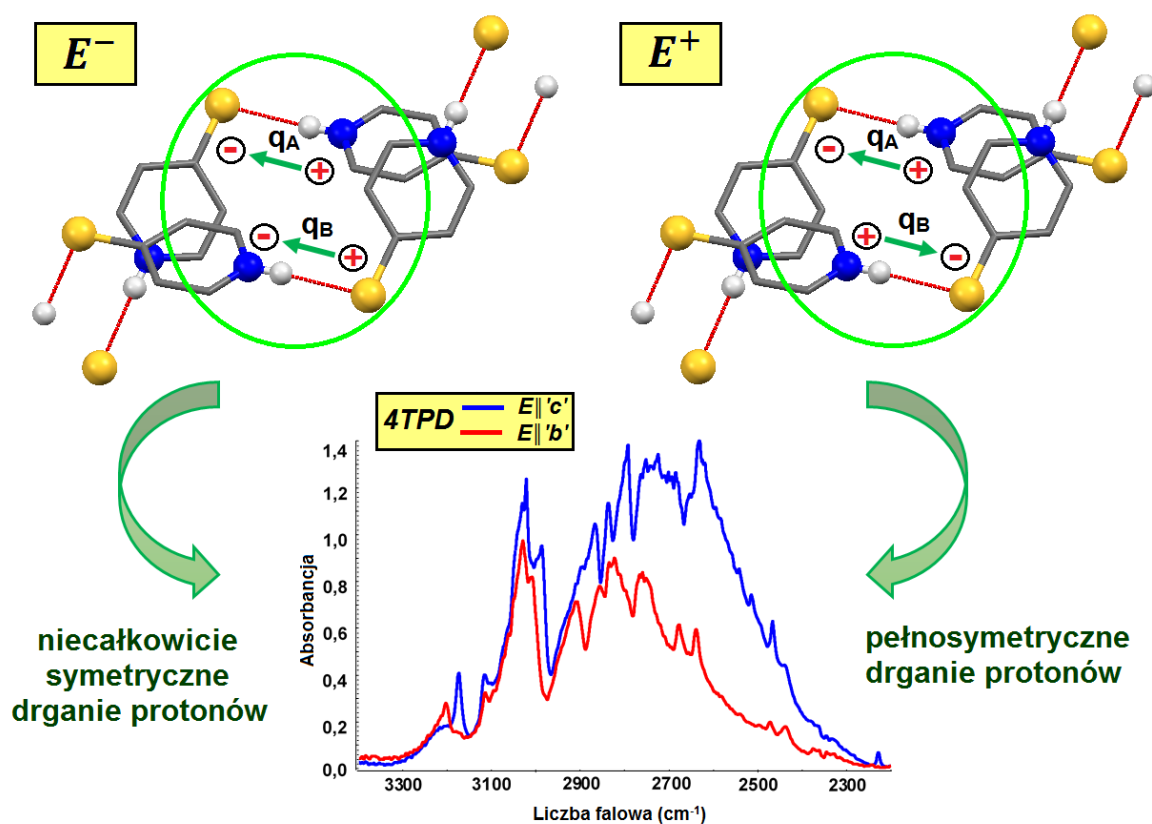
Efekty *rozszerzenia Davydowa* zauważone w spolaryzowanych widmach w podczerwieni monokryształów 4-tiopirydonu, które zmierzono w temperaturze 77K, można uznać za przypadek graniczny. Dotychczas tak silnego rozszerzenia pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w niskotemperaturowych widmach nie odnotowano dla żadnego związku o łańcuchowej strukturze sieci krystalicznej. Efekty te są tak znaczne, że nie można ich porównać nawet z tym, co zaobserwowano w spolaryzowanych widmach pirazolu i chinolin-2(1H)-onu.

#### 8.4. Źródło efektów temperaturowych i ekstremalnie silnych efektów dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach kryształów 4-tiopirydonu

Za generowanie widm kryształów 4-tiopirydonu również odpowiedzialne są dwa konkurujące ze sobą mechanizmy wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych: sprzężenie ekscytonowe typu „*bok-do-boku*” oraz silne oddziaływanie typu „*ogon-do-głowy*”. W danej temperaturze każdy z tych mechanizmów charakteryzuje się innym wkładem procentowym w całkowite oddziaływanie ekscytonowe pomiędzy mostkami. Jeżeli temperatura ulega

zmianie, wtedy zmieniają się także wagi statystyczne poszczególnych typów oddziaływania, a to znajduje swoje odbicie w efektach spektralnych widm. Otrzymywane widma można więc traktować jako superpozycje dwóch składowych, a każda z nich ma inne pochodzenie.

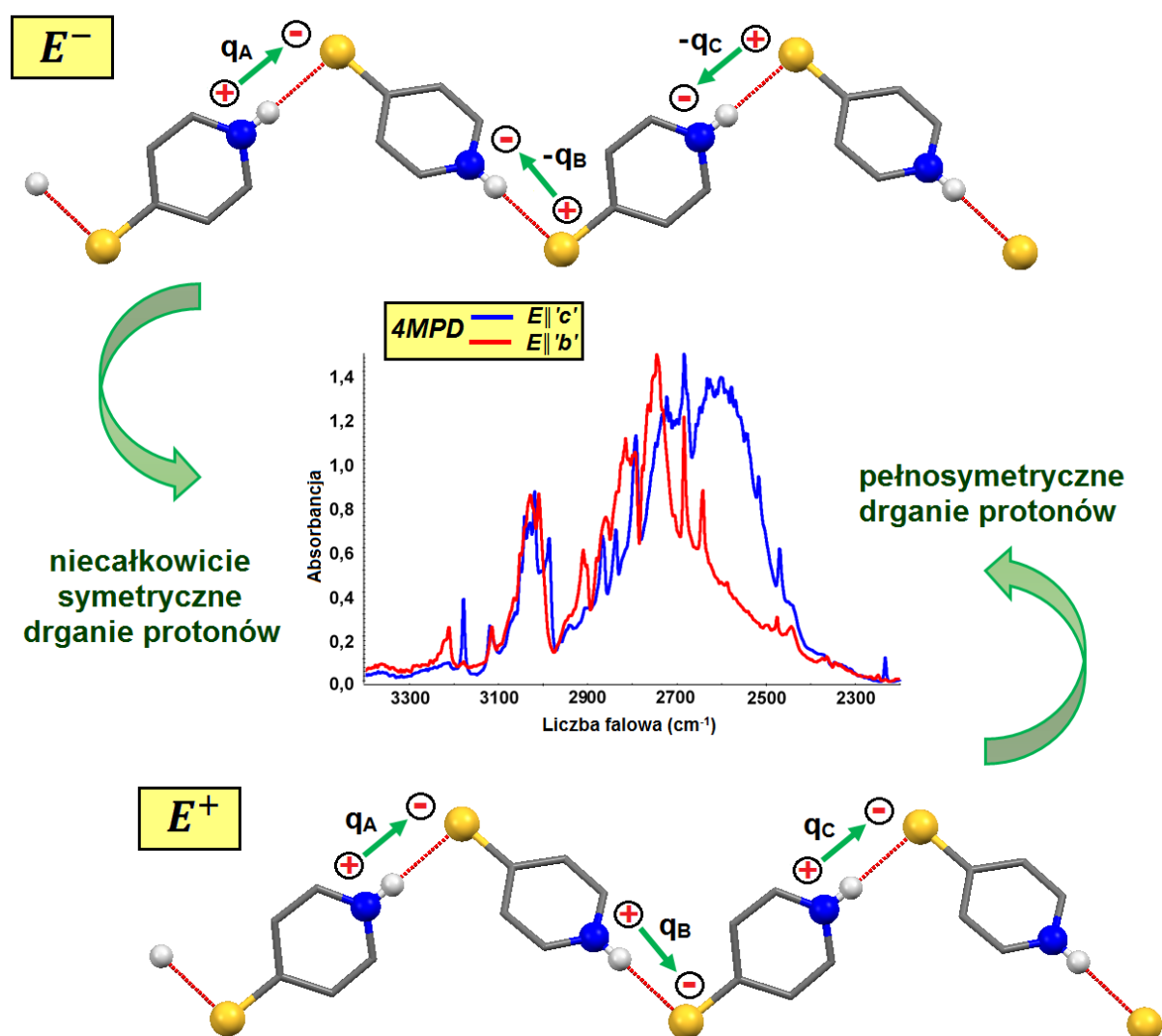
Wiązania wodorowe 4-tiopirydonu w temperaturze pokojowej sprzęgają się głównie za pomocą mechanizmu oddziaływania ekscytonowego typu „*bok-do-boku*”, czyli zachodzą oddziaływania „*boczne*” – oddziaływania van der Waalsa pomiędzy lokalnymi dimerami o quasi-antytrównoległym ułożeniu wiązań wodorowych. Jest to rezultatem tego, że jądra atomowe drgają ze zbyt dużą amplitudą, a to uniemożliwia generowanie prądu elektronowego wzdłuż pojedynczych łańcuchów. Wiadomo już, że podczas wykonywania drgań protonów „*w fazie*” i „*w przeciw-fazie*” w takim częściowo niezależnym dimerze, wektory dipolowych momentów przejść mają ten sam kierunek, co skutkuje tym, że gałęzie spektralne pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających mają takie same właściwości polaryzacyjne. Dwie komponenty polaryzacyjne mają bardzo podobny kształt struktury subtelnej, a efekty *rozszerzenia Davydowa* są bardzo słabo widoczne w spolaryzowanych widmach w zakresie podczerwieni (Rys. 8.4.1).



**Rys. 8.4.1.** Niecałkowicie symetryczne i pełnosymetryczne drgania protonów w częściowo niezależnym dimerze 4-tiopirydonu. Wiązania wodorowe sprzężone za pomocą oddziaływania ekscytonowego typu „*bok-do-boku*”.



Wraz z obniżaniem temperatury zauważa się zmianę kształtu rejestrowanego widma i pojawienie się znacznego rozszczepienia pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających. Obserwacje te powiązane są ze zmianą typu oddziaływania ekscytonowego pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi. Dzięki wyjątkowo „korzystnej” strukturze elektronowej cząsteczek 4-tiopirydonu (grupa protonodonorowa N–H wchodzi w skład zdelokalizowanego układu  $\pi$ -elektronowego, a akceptorowy atom siarki ma dużą gęstość elektronową), całkowicie symetryczne drgania protonów efektywnie indukują prąd elektronowy, który oscyluje wzdłuż łańcuchów. W tych warunkach najsilniejsze sprzężenia ekscytonowe dotyczą sąsiadujących w łańcuchu wiązań wodorowych, co nie oznacza oczywiście, że oddziaływania „*boczne*” zanikają całkowicie (**Rys. 8.4.2**).



**Rys. 8.4.2.** Drgania „w fazie” i „w przeciwfazie” protonów w łańcuchu wiązań wodorowych 4-tiopirydonu. Wiązania wodorowe sprzężone jak „ogon-do-głowy”.

Sprężone jak „*ogon-do-głowy*” wiązania wodorowe wykonują dwa różne typy drgań. Intensywna gałąź długofalowa pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  jest generowana przez drganie pełnosymetryczne, podczas którego wypadkowy wektor wibracyjnego momentu przejścia jest zorientowany równoległe do kierunku łańcucha. Mniej intensywna komponenta krótkofalowa powstaje w efekcie drgań „*w przeciw-fazie*”, w trakcie których wypadkowy wektor dipolowego momentu przejścia skierowany jest prostopadle do kierunku w jakim biegnie w komórce elementarnej łańcuch wiązań wodorowych. **Komponenty davydowskie** pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  wykazują odmienne właściwości polaryzacyjne, a ich rozkład intensywności zmienia się bardzo nieproporcjonalnie przy zmianie kierunku wektora natężenia pola elektrycznego  $\vec{E}$ .

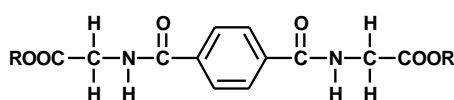
Właściwości spektralne kryształów 4-tiopirydonu dobitnie potwierdzają temperaturową zależność efektów dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*”. Efekty te pojawiają się wyłącznie w widmach niskotemperaturowych, dzięki szczególnie silnym oddziaływaniom ekscytonowym pomiędzy sąsiadującymi w łańcuchu mostkami.

## Rozdział IX.

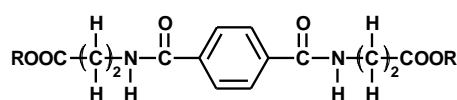
# REZULTATY BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH WODOROWO ZWIĄZANYCH DIAMIDÓW KWASU TEREFTALOWEGO

## 9.1. Wprowadzenie

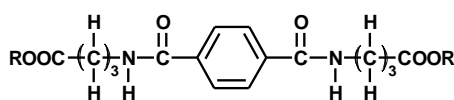
Diamidy kwasu tereftalowego otrzymywane z estrów metylowych glicyny, (L)-alaniny, kwasu 4-aminobutanowego, oraz kwasu 6-aminoheksanowego są grupą związków o nieco innej strukturze sieci krystalicznej niż rozpatrywane dotychczas układy molekularne. W przypadku kryształów tereftaloamidów w komórkach elementarnych łańcuchy wiązań wodorowych są połączone za pośrednictwem grup 1,4-fenylenowych, co oznacza, że zdelokalizowane układy  $\pi$ -elektronowe nie są umiejscowione „na drodze” wiązań wodorowych. Biorąc pod uwagę te informacje można przypuszczać, że pomiędzy tak rozmieszczonymi wiązaniami wodorowymi powinny dominować oddziaływania ekscytonowe przenoszone „poprzez-przestrzeń” w wyniku działania sił van der Waalsa, czyli pomiędzy mostkami wodorowymi należącymi do dwóch sąsiednich łańcuchów powinno zachodzić sprzężenie „boczne” wspomagane układem  $\pi$ -elektronowym. Należałoby również oczekiwać, że „niekorzystna” struktura elektronowa diamidów kwasu tereftalowego znajdzie swoje odbicie w braku efektów dichroizmu liniowego „drugiego rodzaju”.



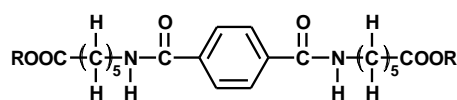
ester metylowy  
bistereftaloilo-bis-glicyny (Gly)



ester metylowy  
bistereftaloilo-bis- $\beta$ -alaniny ( $\beta$ -Ala)



ester metylowy kwasu  
tereftaloilo-bis-4-aminobutanowego (GABA)

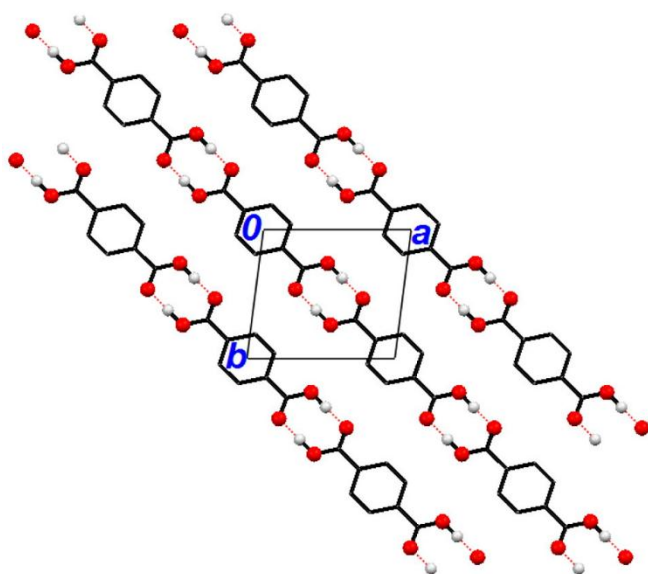


ester metylowy kwasu  
tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego (EACA)

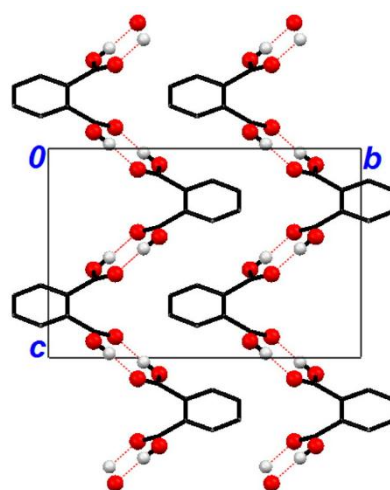
**Rys. 9.1.1.** Wzory strukturalne i nazwy badanych diamidów kwasu tereftalowego .

Trzeba pamiętać, że efekty spektralne w widmach w podczerwieni związanych wodorowo asocjacji są zależne od wielu czynników fizycznych, między innymi od silnych sprzężeń, mechanizmów relaksacji, oddziaływań wibronowych, czy też oddziaływań

ekscytonowych Davydowa. Najnowsze badania spektroskopowe kryształów molekularnych pokazują, że oddziaływania wibronowe powinny być uznawane za kluczowy czynnik odpowiedzialny za skomplikowaną strukturę subtelnej pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających. Na kształt rejestrowanego widma wpływają sprzężenia wibronowe ruchów elektronowych w całym układzie molekularnym oraz drgań rozciągających, w których uczestniczą protony i deuterony mostka wodorowego, a także atomy wodoru i deuteru grup C–H i C–D. Na przykład w kryształach kwasu tereftalowego (**Rys. 9.1.2**) obecność identycznych izotopów wodoru w całej strukturze generuje dodatkowy wkład stabilizujący do energii wiązania wodorowego oraz energii sieci krystalicznej [208]. Jest to możliwe ze względu na sprzężenie rezonansowe obejmujące całkowicie symetryczne drgania protonów wiązań wodorowych oraz całkowicie symetryczne drgania grup C–H wchodzących w skład pierścienia aromatycznego, jak również ruchy elektronowe w szkieletie molekularnym tegoż związku. Bardzo silne „*dynamiczne oddziaływania kooperatywne*” sąsiednich cykli (COOH)<sub>2</sub> prowadzą do dodatkowej stabilizacji łańcuchów molekularnych. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku kryształów kwasu fталowego (**Rys. 9.1.3**) [208], oddziaływania te są zdecydowanie słabsze i dostarczają znacznie mniejszy wkład do całkowitej energii sieci krystalicznej. Sprzężenie wibronowe w kryształach kwasu tereftalowego jest znacznie silniejsze niż w kryształach kwasu fталowego ze względu na wysoce symetryczną strukturę elektronową. Na podstawie wniosków wyciągniętych ze spektroskopowych badań tych związków wydaje się, że słabe sprzężenia ekscytonowe



**Rys. 9.1.2.** Rzut sieci krystalograficznej kwasu tereftalowego na płaszczyznę *ab*.



**Rys. 9.1.3.** Rzut sieci krystalograficznej kwasu fталowego na płaszczyznę *bc*.

pomiędzy wiązaniami wodorowymi tereftaloamidów będą dodatkowo osłabiane wraz z dodawaniem kolejnych grup metylenowych  $-\text{CH}_2-$  do alifatycznego łańcucha węglowego, a zatem wiązania wodorowe w łańcuchach estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego powinny być sprzężone najslabiej. Potwierdzeniem tych przypuszczeń będzie przesunięcie pasma protonowych drgań rozciągających w kierunku wyższych częstotliwości, oraz jego uboższa struktura subtelna w porównaniu do widm kryształów pozostałych analogów. Wszystkie zaprezentowane w tym miejscu intuicyjne przewidywania, oparte na wcześniejszych wynikach, zostaną w tym rozdziale zestawione z rezultatami pomiarów spektroskopowych.

## 9.2. Synteza diamidów kwasu tereftalowego

Synteza analizowanych tereftaloamidów została wykonana w Zakładzie Syntezy Organicznej Uniwersytetu Śląskiego pod nadzorem dr Violetty Kozik. Zastosowane odczynniki (Fluka, Merck) charakteryzowały się stopniem czystości: cz.d.a.

Diamidy kwasu tereftalowego otrzymano w następujący sposób: chlorowodorek estru metylowego aminokwasu (22 mmoli) zawieszono w 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lub  $\text{CH}_3\text{Cl}$  w atmosferze argonu w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ . Całość mieszano przez trzydzieści minut, po czym ostrożnie dodano do powstałego układu trietyloaminę (6 ml), i mieszano przez kolejnych trzydzieści minut. Potem rozpuszczono chlorek kwasu tereftalowego (11,7 mmoli) w 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lub  $\text{CH}_3\text{Cl}$  i dodano powoli do mieszaniny, a następnie mieszano przez dwie godziny w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną przemyto trzykrotnie wodą, warstwę organiczną osuszono nad  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i odparowano otrzymując ciało stałe. Surowy produkt oczyszczono za pomocą  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Temperatury topnienia wyznaczono za pomocą aparatu Böetius PHMK (VEB Analytik Dresden).

## 9.3. Struktura krystalograficzna badanych związków [194-198]

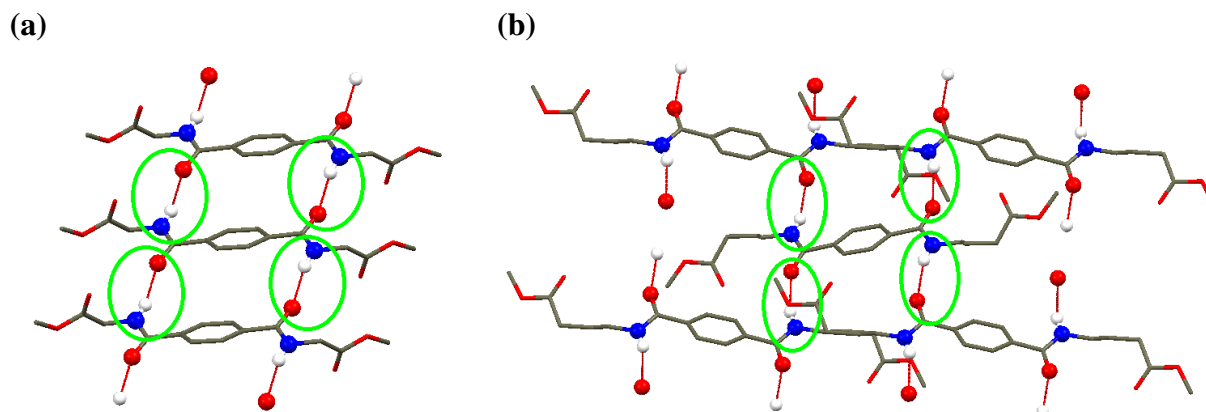
Odpowiednie do pomiarów rentgenowskich monokryształy estru metylowego bistereftaloilo-bis-glicyny (Gly) zostały wyhodowane poprzez powolną krystalizację substancji z roztworu acetonu w temperaturze pokojowej, natomiast monokryształy estru metylowego bistereftaloilo-bis- $\beta$ -alaniny ( $\beta$ -Ala) i estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-4-aminobutanowego (GABA) otrzymano przez krystalizację w temperaturze 293K z roztworu metanolu. Monokryształy estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego

(EACA) uzyskano przeprowadzając w ciągu kilku dni powolną krystalizację z mieszaniny chloroform-etanol (stosunek objętościowy: 1:1) w temperaturze 278K.

Badania strukturalne tych związków przeprowadzono dzięki uprzejmości dr Marii Książek i dr hab. Joachima Kusza z Zakładu Fizyki Kryształów Uniwersytetu Śląskiego. Pomiar dyfrakcyjny został wykonany w temperaturze 298K na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim Xcalibur z kamerą CCD Sapphire3 firmy Oxford Diffraction z monochromatorem grafitowym, przy użyciu promieniowania Mo K $\alpha$ . Parametry sieciowe wyznaczono oraz udokładniono za pomocą programu CrysAlis CCD, z kolei do opracowania danych wykorzystano program CrysAlis RED. Wyniki pomiarów krystalograficznych zamieszczone są w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* [194-197].

Wyznaczona struktura estru metylowego bistereftaloilo-bis-glicyny pozostaje w dobrej zgodności z wynikami opublikowanymi przez E. Armelin i współpracowników [198]. Struktury krystalograficzne pozostałych związków nie zostały jeszcze opisane w literaturze.

Dwa z omawianych związków, oznaczone jako Gly i  $\beta$ -Ala, krystalizują w układzie jednoskośnym, ale należą do innych grup przestrzennych, Gly do grupy  $P2_1/c$ , natomiast  $\beta$ -Ala do grupy  $P2_1/n$ . Kryształy GABA należą do układu rombowego i grupy symetrii przestrzennej  $Pbca$ . Ostatni związek, czyli EACA krystalizuje w układzie trójskośnym o grupie symetrii  $P\bar{1}$ . W sieci krystalicznej cząsteczki Gly,  $\beta$ -Ala i EACA łączą się z dwiema sąsiednimi molekułami poprzez wiązania wodorowe typu N-H $\cdots$ O, tworząc w ten sposób nieskończenie długie łańcuchy biegnące w kierunku następujących osi krystalograficznych  $b$ ,  $c$  i  $a$  (Rys. 9.3.1 (a)). Molekuły GABA uczestniczą w tworzeniu czterech wiązań N-H $\cdots$ O z czterema różnymi cząsteczkami, a powstałe łańcuchy wiązań wodorowych są równoległe do osi  $b$  (Rys. 9.3.1 (b)). Dzięki takiej formie asocjacji cząsteczek tereftaloamidów powstaje charakterystyczna struktura, którą można nazwać „drabinkową”.



**Rys. 9.3.1.** Dwa różne sposoby łączenia się cząsteczek (a) Gly i (b) GABA za pomocą wiązań wodorowych N-H $\cdots$ O w sieci krystalicznej.

Podstawowe dane krystalograficzne badanych związków zawarte są w **Tabeli 9.3.1**. Odległości pomiędzy atomami wchodzącymi w skład wiązań wodorowych poszczególnych tereftaloamidów oraz kąty tych wiązań przedstawiono w **Tabeli 9.3.2**, natomiast wybrane dane geometryczne uzyskane z obliczeń XRD ukazane są w **Tabeli 9.3.3**. Rozmieszczenie nieskończenie długich łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej Gly,  $\beta$ -Ala, GABA i EACA pokazano na **Rys. 9.3.2-9.3.9**.

**Tabela 9.3.1.** Parametry sieci krystalicznej diamidów kwasu tereftalowego.

Dane krystalograficzne	Gly	$\beta$ -Ala	GABA	EACA
układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	rombowy	trójskośny
grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$Pbca$	$P\bar{1}$
Z	2	2	4	1
parametry komórki elementarnej:				
a [Å]	16,7805(7)	4,366(4)	12,7857(3)	5,2092 (7)
b [Å]	4,9693(2)	36,870(4)	10,0036(5)	6,5158 (7)
c [Å]	8,9798(4)	5,0970(15)	14,1379(6)	16,599 (3)
$\alpha$ [°]	90	90	90	99,154(11)
$\beta$ [°]	90,898(4)	98,49(6)	90	93,532(11)
$\gamma$ [°]	90	90	90	98,482(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	748,71(5)	811,5(8)	1808,28(13)	548,06 (13)

**Tabela 9.3.2.** Geometria wiązania wodorowego w kryształach.

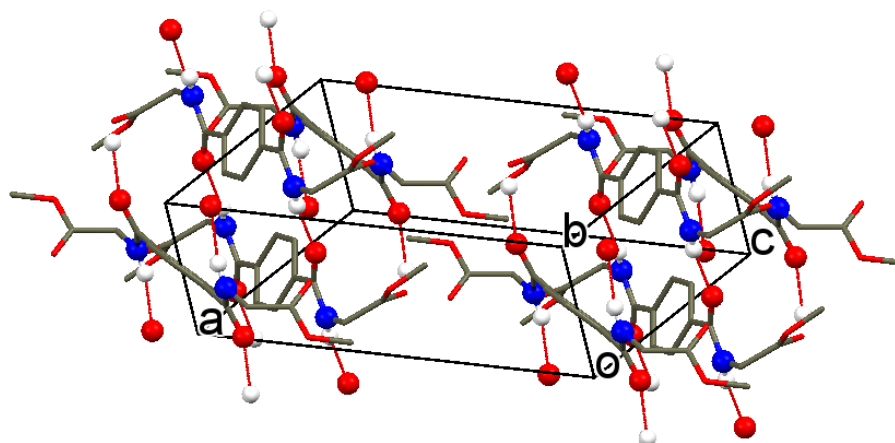
	Gly	$\beta$ -Ala	GABA	EACA
N–H (Å)	0,86	0,86	0,86	0,86
H $\cdots$ O (Å)	2,08	2,14	2,08	2,22
N $\cdots$ O (Å)	2,8688(16)	2,955(3)	2,8650(16)	3,0608(16)
N–H $\cdots$ O (°)	152,9	157,4	151,6	164,7

**Tabela 9.3.3.** Wybrane parametry geometryczne molekule Gly,  $\beta$ -Ala, GABA i EACA.

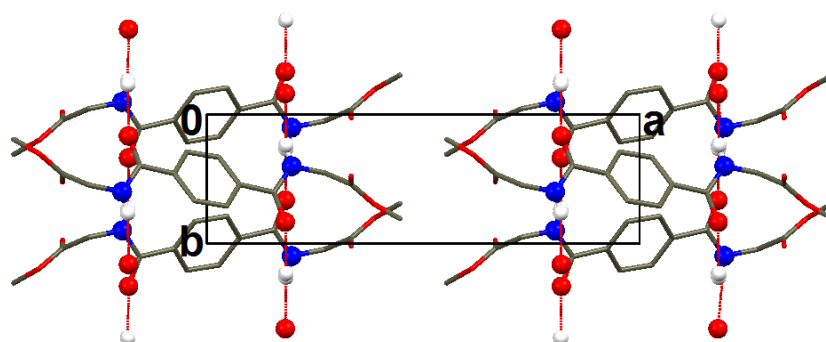
długość/kąt wiązania	Gly	długość/kąt wiązania	$\beta$ -Ala
O3–C4 (Å)	1,2275(16)	O3–C5 (Å)	1,231(3)
N1–C4 (Å)	1,3364(19)	N1–C5 (Å)	1,330(3)
N1–C3 (Å)	1,442(2)	N1–C4 (Å)	1,458(3)
C4–N1–C3 (°)	119,31(14)	C5–N1–C4 (°)	122,0(2)
O3–C4–N1 (°)	121,33(15)	N1–C4–C3 (°)	110,1(2)



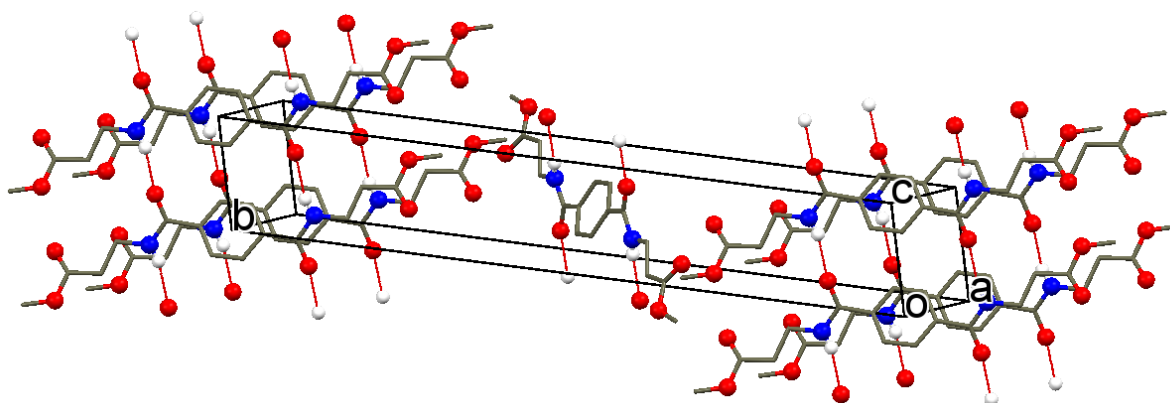
O3-C4-C5 (°)	121,06(14)	O3-C5-N1 (°)	122,0(2)
N1-C4-C5 (°)	117,59(13)	O3-C5-C6 (°)	120,68(19)
		N1-C5-C6 (°)	117,28(19)
C4-N1-C3-C2 (°)	-66,28(21)	C5-N1-C4-C3 (°)	-165,9(2)
C3-N1-C4-O3 (°)	-0,83(24)	C2-C3-C4-N1 (°)	-175,3(2)
C3-N1-C4-C5 (°)	-179,05(14)	C4-N1-C5-O3 (°)	0,5(4)
O3-C4-C5-C7 (°)	26,48(21)	C4-N1-C5-C6 (°)	179,8(2)
N1-C4-C5-C7 (°)	-155,30(14)	O3-C5-C6-C8 (°)	-27,0(3)
O3-C4-C5-C6 (°)	-150,16(15)	N1-C5-C6-C8 (°)	153,7(2)
N1-C4-C5-C6 (°)	28,05(21)	O3-C5-C6-C7 (°)	150,1(2)
		N1-C5-C6-C7 (°)	-29,2(3)
<b>długość/kąt wiązania</b>	<b>GABA</b>	<b>długość/kąt wiązania</b>	<b>EACA</b>
O3-C6 (Å)	1,2323(16)	O3-C8 (Å)	1,2295(17)
N1-C6 (Å)	1,3295(18)	N1-C8 (Å)	1,3321(19)
N1-C5 (Å)	1,4550(18)	N1-C7 (Å)	1,4615(18)
C6-N1-C5 (°)	122,75(12)	C8-N1-C7 (°)	121,62(12)
N1-C5-C4 (°)	112,29(12)	N1-C7-C6 (°)	112,27(12)
C5-C4-C3 (°)	112,50(12)	C7-C6-C5 (°)	111,86(12)
O3-C6-N1 (°)	122,40(13)	C6-C5-C4 (°)	113,34(12)
O3-C6-C7 (°)	120,59(12)	O3-C8-N1 (°)	122,64(13)
N1-C6-C7 (°)	117,02(11)	O3-C8-C9 (°)	120,19(13)
		N1-C8-C9 (°)	117,17(12)
C2-C3-C4-C5 (°)	-66,14(18)	C2-C3-C4-C5 (°)	-174,10(16)
C6-N1-C5-C4 (°)	-133,81(15)	C3-C4-C5-C6 (°)	-177,45(15)
C3-C4-C5-N1 (°)	-174,78(12)	C4-C5-C6-C7 (°)	177,36(15)
C5-N1-C6-O3 (°)	3,0(2)	C8-N1-C7-C6 (°)	-163,52(15)
C5-N1-C6-C7 (°)	-177,34(13)	C5-C6-C7-N1 (°)	-171,28(14)
O3-C6-C7-C9 (°)	-24,9(2)	C7-N1-C8-O3 (°)	5,0(3)
N1-C6-C7-C9 (°)	155,38(14)	C7-N1-C8-C9 (°)	-174,69(14)
O3-C6-C7-C8 (°)	153,81(15)	O3-C8-C9-C10 (°)	26,9(2)
N1-C6-C7-C8 (°)	-25,9(2)	N1-C8-C9-C10 (°)	-153,47(15)
		O3-C8-C9-C11 <sup>a</sup> (°)	-150,98(16)
		N1-C8-C9-C11 <sup>a</sup> (°)	28,7(2)



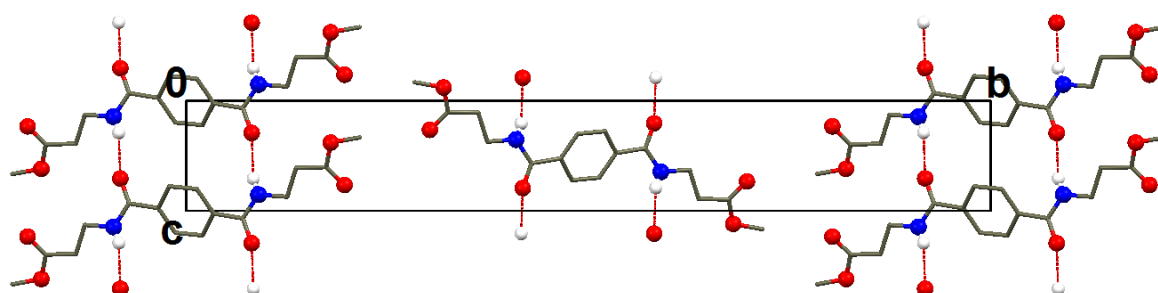
Rys. 9.3.2. Komórka elementarna Gly.



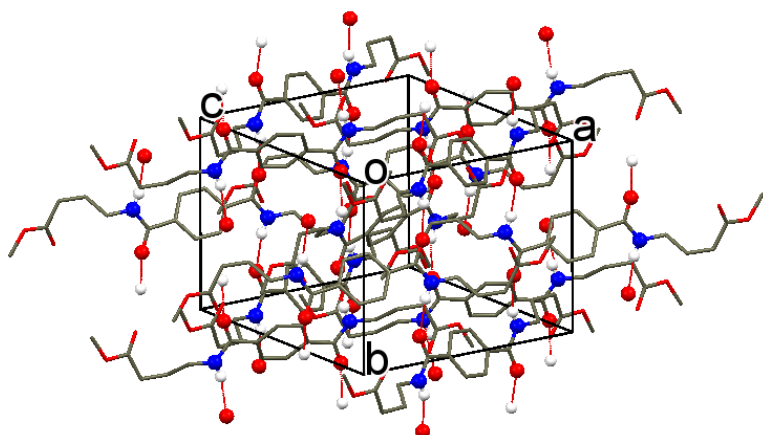
Rys. 9.3.3. Rzut sieci krystalograficznej Gly na płaszczyznę *ab*.



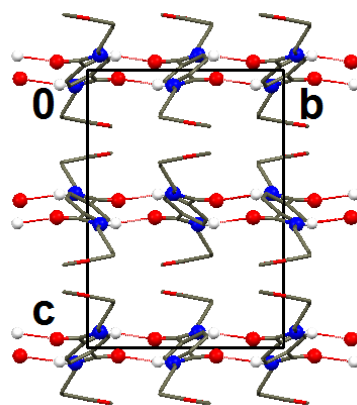
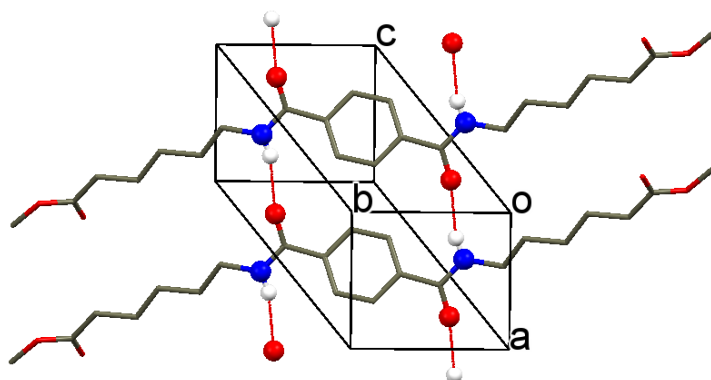
Rys. 9.3.4. Komórka elementarna  $\beta$ -Ala.



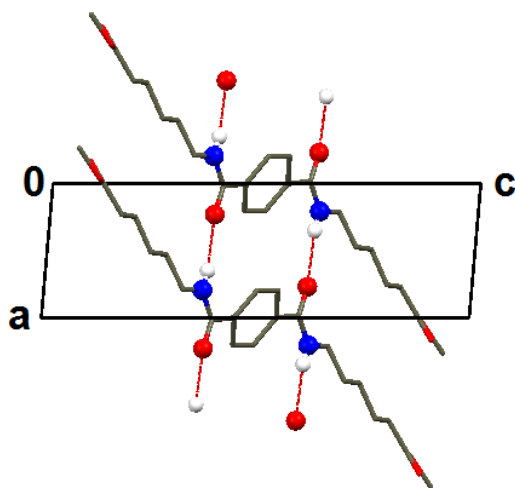
Rys. 9.3.5. Rzut sieci krystalograficznej  $\beta$ -Ala na płaszczyznę *bc*.



Rys. 9.3.6. Komórka elementarna GABA.

Rys. 9.3.7. Rzut sieci krystalograficznej GABA na płaszczyznę *bc*.

Rys. 9.3.8. Komórka elementarna EACA.

Rys. 9.3.9. Rzut sieci krystalograficznej EACA na płaszczyznę *ac*.

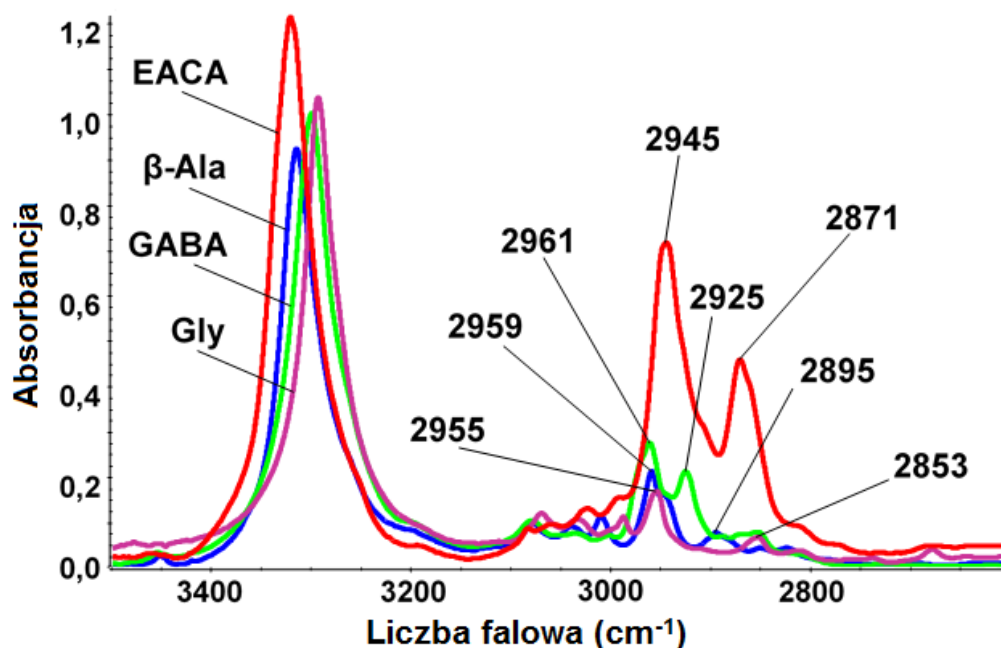
#### 9.4. Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek badanych tereftaloamidów

Na Rys. 9.4.2-9.4.5 przedstawiono wyniki pomiarów widm w zakresie podczerwieni polikrystalicznych próbek Gly,  $\beta$ -Ala, GABA i EACA, zarejestrowano je w dwóch różnych

temperaturach, 293K i 77K, metodą pastylek KBr. Na rysunkach tych widoczne są również widma Ramana zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{C-H}$ .

Analizując widma zamieszczone na **Rys. 9.4.1** można zauważyć, że pasmo  $\nu_{N-H}$  w przypadku tereftaloamidu EACA jest najbardziej przesunięte w kierunku wyższych częstotliwości. Wskazuje to na to, że wiązania wodorowe w kryształach EACA są najdłuższe, a więc i najslabsze. Wiązania wodorowe obecne w sieci krystalicznej tereftaloamidów Gly i GABA mają porównywalną długość (**Tabela 9.3.2**), i są silniejsze niż mostki wodorowe  $\beta$ -Ala i EACA, co znajduje swoje odbicie w efektach spektralnych.

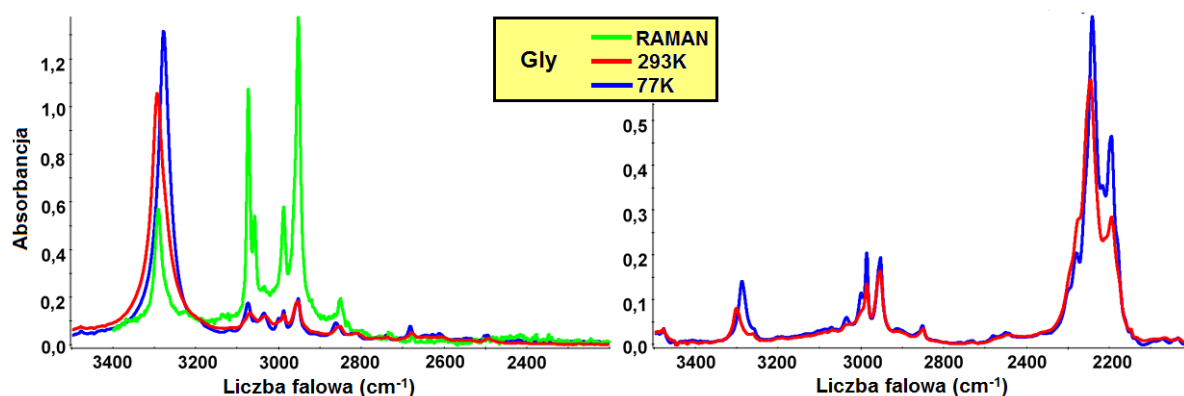
Asymetryczne i symetryczne drgania rozciągające grup  $CH_2$  i  $CH_3$ , które są zlokalizowane w bocznych łańcuchach węglowych rozpatrywanych diamidów kwasu tereftalowego generują pasma absorpcyjne położone przy 2955 (Gly), 2959 ( $\beta$ -Ala), 2961 (GABA), 2945  $cm^{-1}$  (EACA), oraz 2853 (Gly), 2895 ( $\beta$ -Ala), 2925 (GABA), 2871  $cm^{-1}$  (EACA). Wraz z wydłużaniem się alifatycznego łańcucha węglowego zauważa się poszerzenie, wzrost względnej intensywności i przesunięcie pasm odpowiadających drganiom rozciągającym C-H, obserwacje te wytłumaczyć można powstawaniem wiązań wodorowych C-H $\cdots$ O, które dodatkowo stabilizują strukturę krystaliczną [199-203].



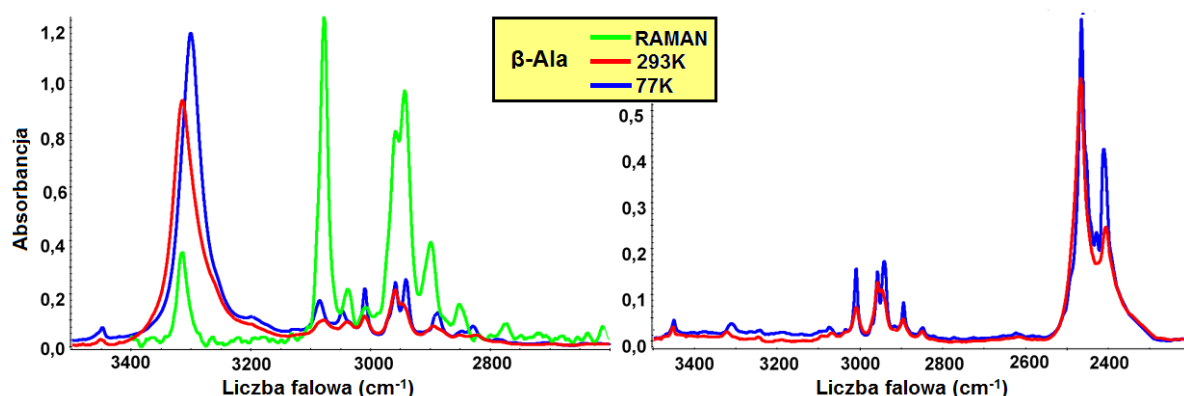
**Rys. 9.4.1.** Porównanie widm polikrystalicznych próbek diamidów kwasu tereftalowego, Gly,  $\beta$ -Ala, GABA i EACA, zmierzonych w temperaturze 293K.

Pasma  $\nu_{N-H}$  oraz pasma „szczątkowe”  $\nu_{N-H}$  w widmach polikrystalicznych próbek tereftaloamidów (**Rys. 9.4.2-9.4.5**) wykazują słabo rozwiniętą strukturę dwugąłęziową, na tle

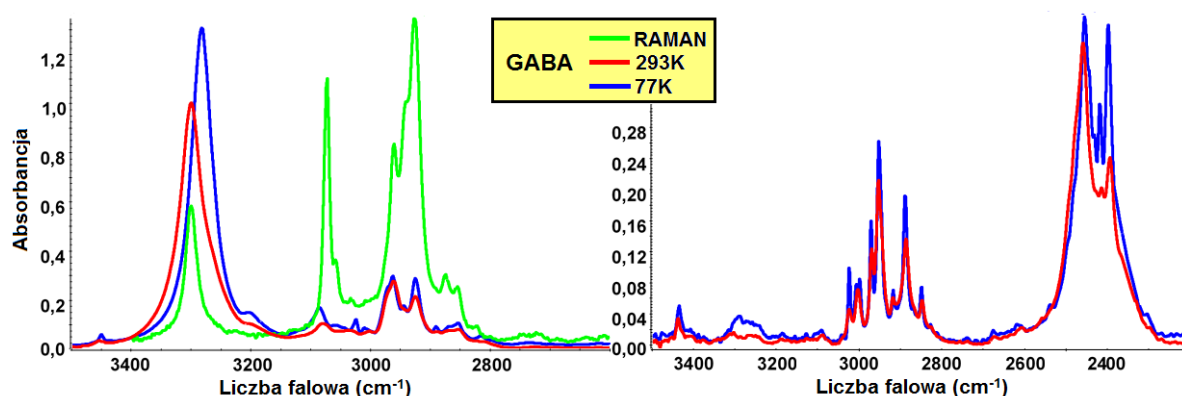
intensywnej komponenty krótkofalowej gałąź długofalowa jest praktycznie niezauważalna. Gdy temperatura obniża się z 293K do 77K wspomniane pasma zwężają się oraz wzrasta ich intensywność, ale charakteryzują się prawie identycznym rozkładem intensywności. Zastąpienie w mostku wodorowym protonów atomami deuteru nieznacznie osłabia i wydłuża wiązanie (*efekt Ubbelohde'a*), linie widmowe odpowiadające drganiom N–D są położone przy częstotliwości około  $\sqrt{2}$  razy mniejszej niż linie widmowe drgań rozciągających N–H. W zakresie częstotliwości pasm deuteronowych drgań rozciągających długofalowa komponenta jest już znacznie lepiej widoczna, nawet w temperaturze pokojowej. Jednak obniżenie temperatury do 77K przyczynia się jedynie do wyostrenia linii widmowych, gałąź wysokiej częstotliwości nadal ma znacznie większą intensywność niż składowa długofalowa.



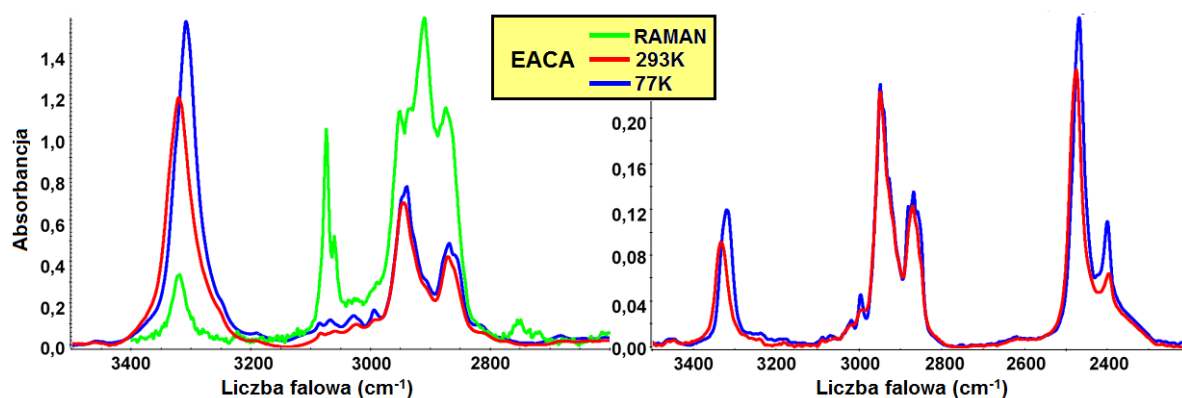
**Rys. 9.4.2.** Efekty temperaturowe w widmach polikrystalicznych próbek Gly, zmierzonych w temperaturze 77K i 293K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widmo Ramana polikrystalicznej próbki Gly, zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{C-H}$ .



**Rys. 9.4.3.** Efekty temperaturowe w widmach polikrystalicznych próbek  $\beta$ -Ala, zmierzonych w temperaturze 77K i 293K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widmo Ramana polikrystalicznej próbki  $\beta$ -Ala, zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{C-H}$ .



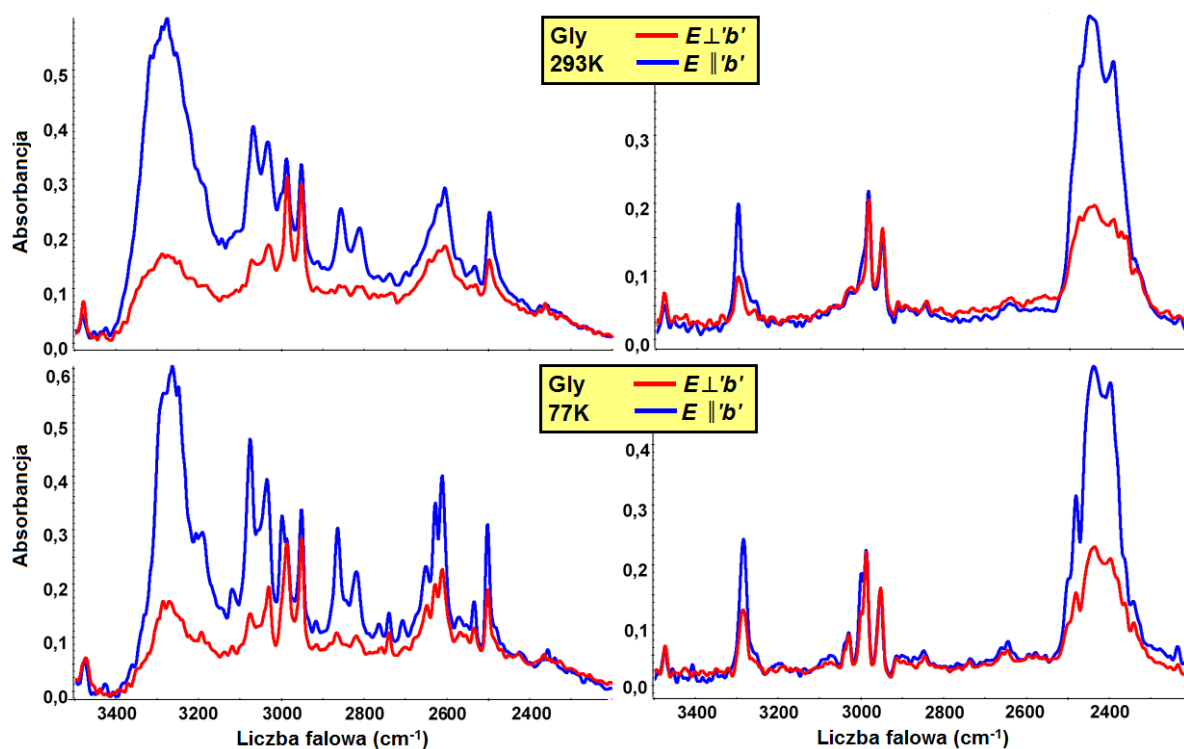
**Rys. 9.4.4.** Efekty temperaturowe w widmach polikrystalicznych próbek GABA, zmierzonych w temperaturze 77K i 293K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widmo Ramana polikrystalicznej próbki GABA, zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{C-H}$ .



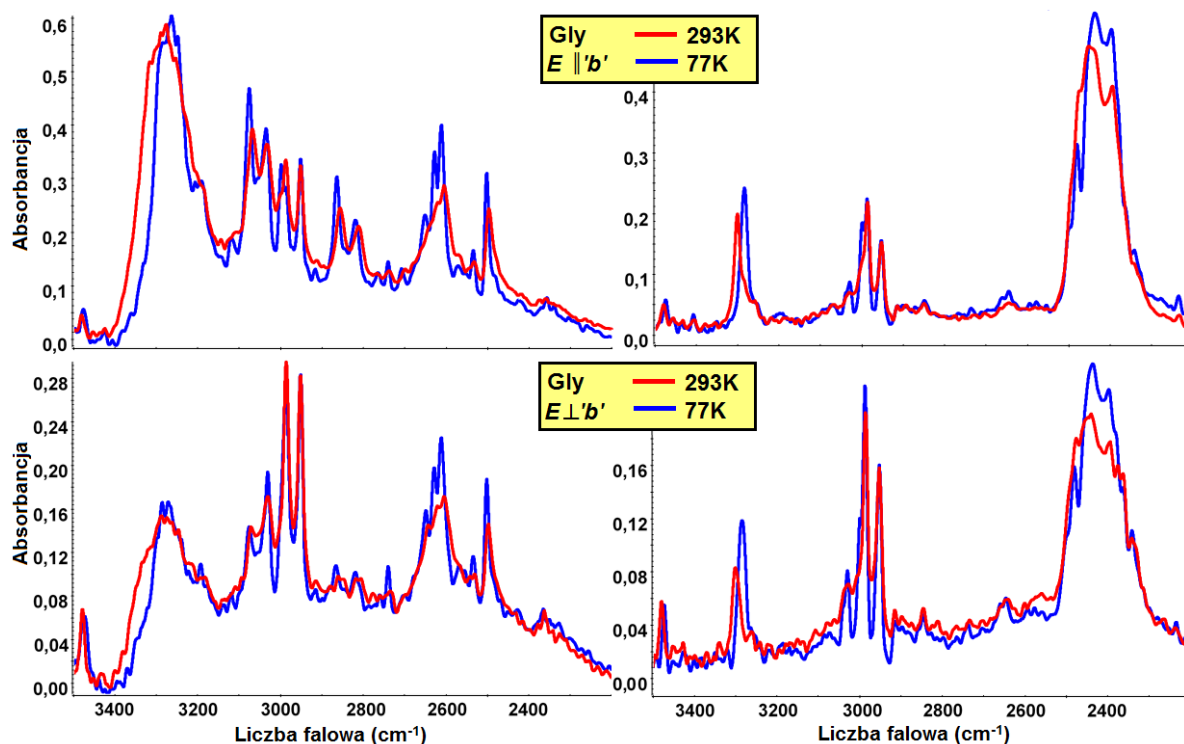
**Rys. 9.4.5.** Efekty temperaturowe w widmach polikrystalicznych próbek EACA, zmierzonych w temperaturze 77K i 293K, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Widmo Ramana polikrystalicznej próbki EACA, zmierzone w temperaturze 293K, w zakresie częstotliwości pasma  $\nu_{C-H}$ .

## 9.5. Efekty spektralne w widmach monokryształów diamidów kwasu tereftalowego

W ramach badań spektroskopowych wodorowo związanych łańcuchów diamidów kwasu tereftalowego wykonano również pomiary widm czystych izotopowo i izotopowo rozcieńczonych deuterem monokryształów Gly,  $\beta$ -Ala, GABA i EACA, w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu, z zastosowaniem spolaryzowanej wiązki światła podczerwonego (polaryzacja: 0° i 90°). Efekty dichroizmu liniowego w zarejestrowanych widmach oraz temperaturową ewolucję poszczególnych komponent polaryzacyjnych zaprezentowano na **Rys. 9.5.1-9.5.8**.

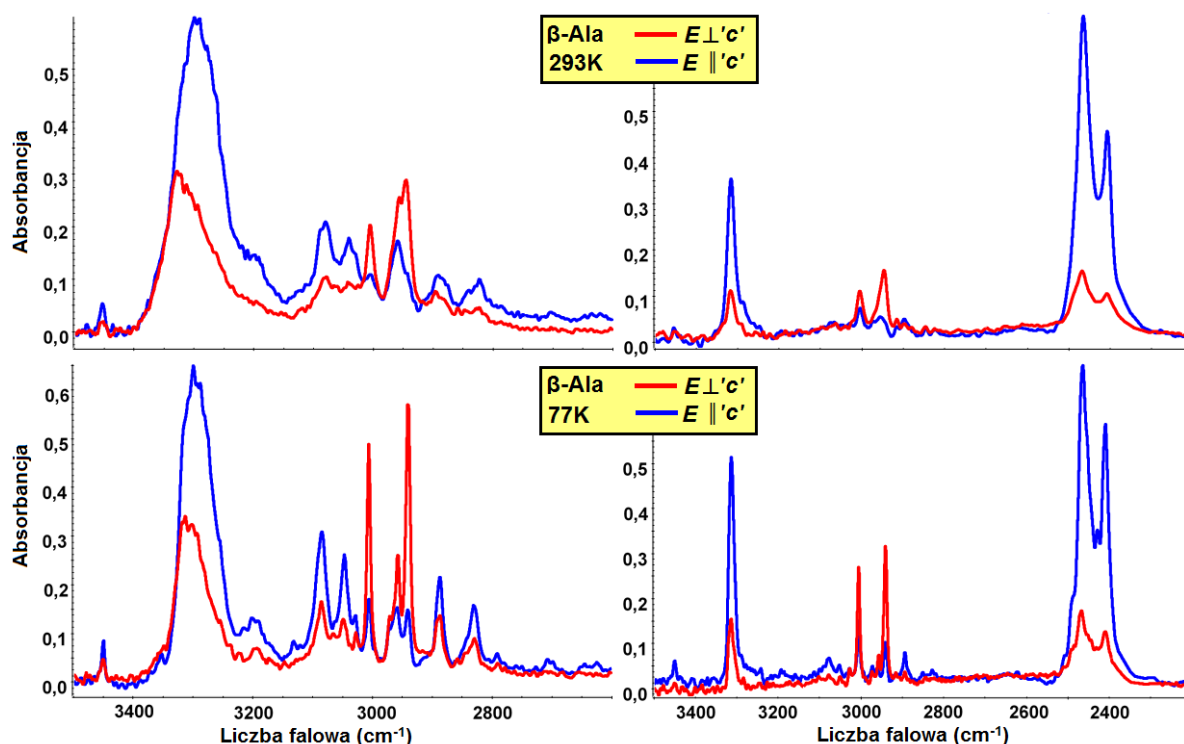


**Rys. 9.5.1.** Efekty polaryzacyjne w widmach w podczerwieni czystych izotopowo i izotopowo rozcieńczonych monokryształów Gly (10% H, 90% D), które zmierzono w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .

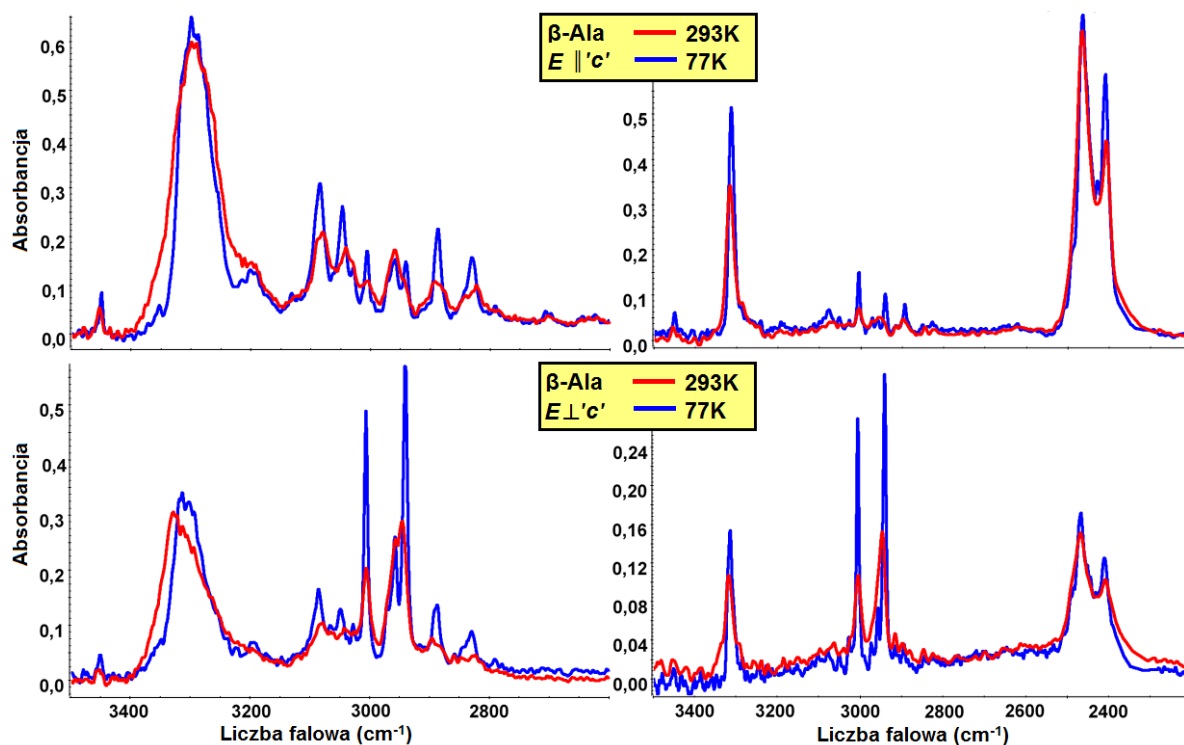


**Rys. 9.5.2.** Efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach monokryształów Gly, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Porównanie poszczególnych komponent polaryzacyjnych przedstawionych na **Rys. 9.5.1**.

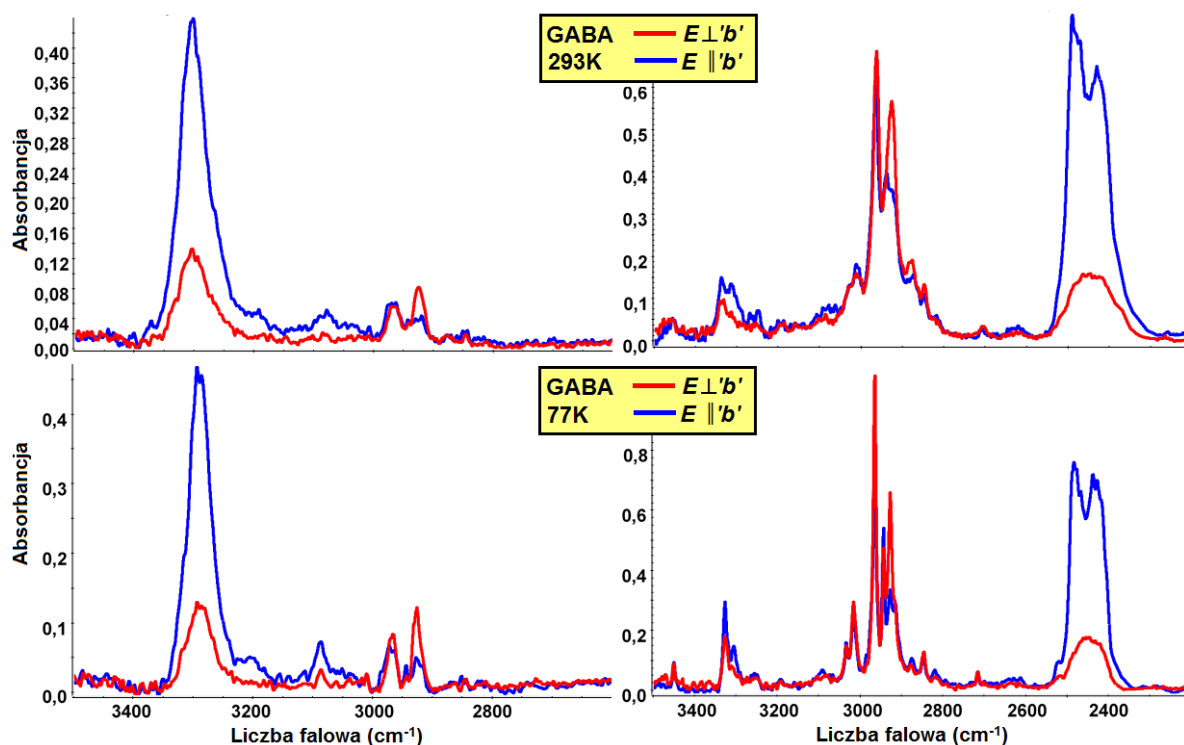




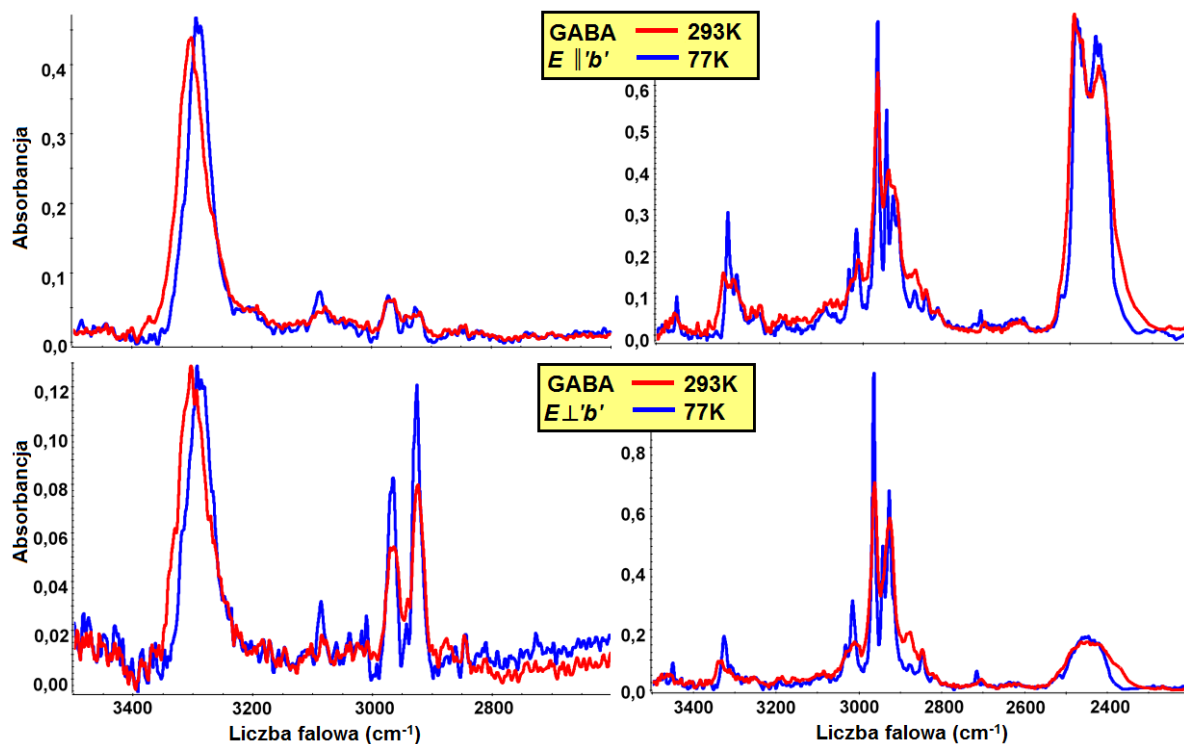
**Rys. 9.5.3.** Efekty polaryzacyjne w widmach w podczerwieni czystych izotopowo i izotopowo rozcieńczonych monokryształów  $\beta$ -Ala (10% H, 90% D), które zmierzono w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .



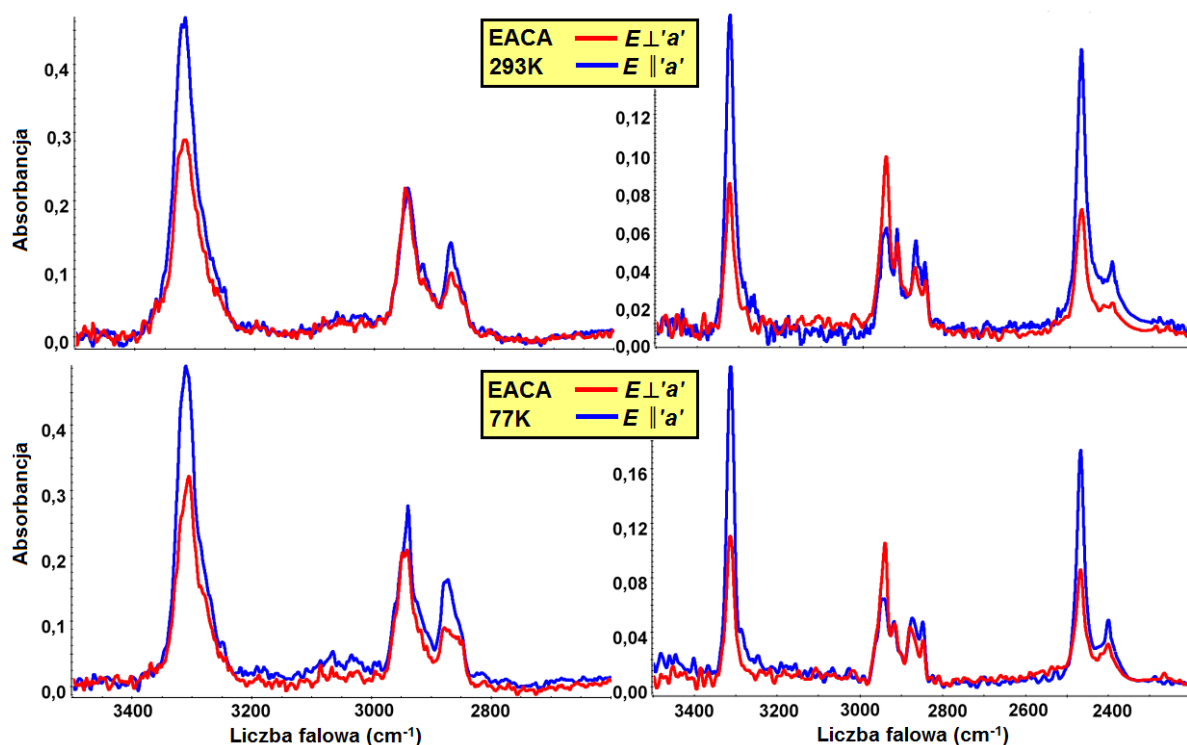
**Rys. 9.5.4.** Efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach monokryształów  $\beta$ -Ala, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Porównanie poszczególnych komponent polaryzacyjnych przedstawionych na **Rys. 9.5.3**.



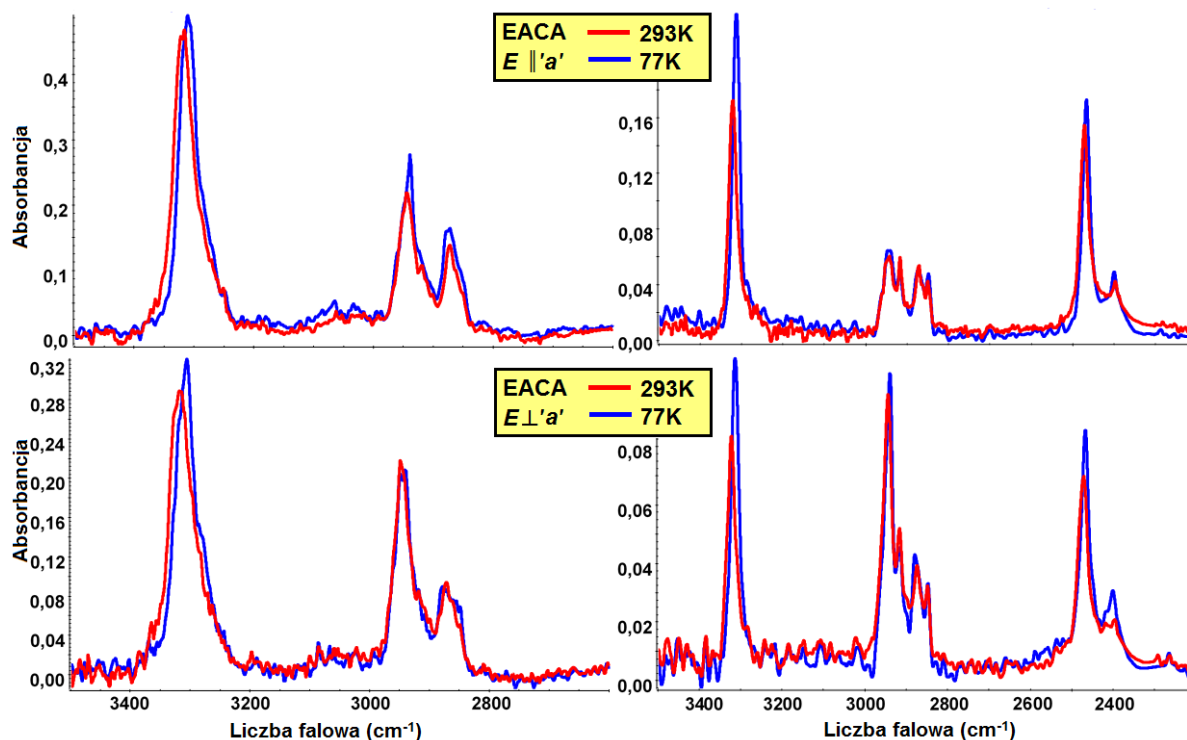
**Rys. 9.5.5.** Efekty polaryzacyjne w widmach w podczerwieni czystych izotopowo i izotopowo rozcieńczonych monokryształów GABA (~99% D), które zmierzono w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .



**Rys. 9.5.6.** Efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach monokryształów GABA, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Porównanie poszczególnych komponent polaryzacyjnych przedstawionych na **Rys. 9.5.5**.



**Rys. 9.5.7.** Efekty polaryzacyjne w widmach w podczerwieni czystych izotopowo i izotopowo rozcieńczonych monokryształów EACA (40% H, 60% D), które zmierzono w temperaturze 293K i 77K, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ .



**Rys. 9.5.8.** Efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach monokryształów EACA, w zakresie częstości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$ . Porównanie poszczególnych komponent polaryzacyjnych przedstawionych na **Rys. 9.5.7**.

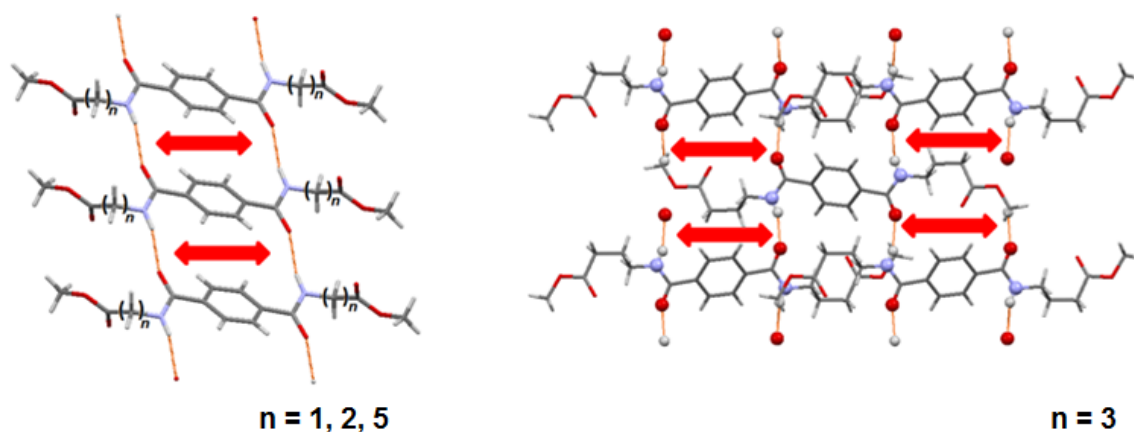
Dwugałęziowa struktura subtelna pasm  $\nu_{N-H}$  oraz pasm „szczytkowych”  $\nu_{N-H}$  w widmach spolaryzowanych monokryształów jest nieco lepiej wykształcona niż w widmach polikrystalicznych próbek, aczkolwiek spadek temperatury nie wywołuje znaczącej zmiany rozkładu intensywności w obrębie tych linii widmowych, gałąź krótkofalowa jest intensywniejsza niż gałąź długofalowa, zarówno w temperaturze pokojowej jak i w 77K. Efekt temperaturowy związany jest więc ze wzrostem intensywności i zwężeniem analizowanych pasm, oraz niewielkim wzrostem intensywności składowej długofalowej względem komponenty krótkofalowej. Bardzo podobny jakościowo przebieg ewolucji temperaturowej dostrzega się w zakresie częstotliwości pasm deuteronowych drgań rozciągających.

Przyczyną różnic w intensywności dwóch komponent polaryzacyjnych jest zmiana orientacji wektora natężenia pola elektrycznego  $\vec{E}$  względem zorientowanych w przestrzeni łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej badanych diamidów kwasu tereftalowego. Najbardziej intensywna składowa polaryzacyjna powstaje, jeśli wektor  $\vec{E}$  jest równoległy do kierunku w jakim biegną łańcuchy mostków wodorowych w komórce elementarnej ( $\vec{E} \parallel b$  dla Gly i GABA,  $\vec{E} \parallel c$  dla  $\beta$ -Ala,  $\vec{E} \parallel a$  dla EACA). Jeżeli wektor  $\vec{E}$  jest prostopadły do tegoż kierunku, wtenczas rejestrowana komponenta polaryzacyjna wykazuje znacznie mniejszą intensywność ( $\vec{E} \perp b$  dla Gly i GABA,  $\vec{E} \perp c$  dla  $\beta$ -Ala,  $\vec{E} \perp a$  dla EACA). Efekty dichroizmu liniowego „*pierwszego rodzaju*” widoczne są w widmach zmierzonych w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu, w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{N-H}$  i  $\nu_{N-D}$  oraz pasm „szczytkowych”  $\nu_{N-H}$ . Składowe polaryzacyjne zmierzone w 77K charakteryzują się nieznacznymi nieproporcjonalnościami w rozkładzie intensywności dwóch gałęzi spektralnych. W przypadku widm tereftaloamidów efekty polaryzacyjne „*drugiego rodzaju*” są stosunkowo słabe, zwłaszcza w zestawieniu z analogicznymi efektami w widmach niskotemperaturowych zygzakowatych łańcuchów wiązań wodorowych pirazolu, chinolin-2(1H)-onu, czy też 4-tiopirydonu.

## 9.6. Mechanizm generowania widm w podczerwieni diamidów kwasu tereftalowego

Wszystkie tereftaloamidy wykazują bardzo zbliżone właściwości spektralne, widma w podczerwieni tych związków charakteryzują się podobnym kształtem konturu pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, oraz pasm „szczytkowych”  $\nu_{N-H}$  – gałąź wysokiej częstotliwości jest intensywniejsza niż gałąź długofalowa. Taki kształt struktury

subtelnej linii absorpcyjnych jest typowy dla związków o „niekorzystnej” strukturze elektronowej wodorowo związanych molekuł. Pomimo, że cząsteczki diamidów kwasu tereftalowego posiadają zdelokalizowane układy  $\pi$ -elektronowe, czyli grupy 1,4-fenylene, to jednak ich lokalizacja w szkielecie molekularnym sprawia, że w sieci krystalicznej wiązania wodorowe w głównej mierze oddziałują ze sobą ekscytonowo „*poprzez-przestrzeń*”, tworząc w ten sposób lokalne i częściowo niezależne dimery o quasi-antyrownoległym ułożeniu mostków wodorowych dwóch blisko położonych łańcuchów, co przedstawiono na **Rys. 9.6.1**. Drgania protonów „*w przeciw-fazie*” i „*w fazie*” we wspomnianej jednostce strukturalnej cechują się tym, że wektory dipolowego momentu przejścia mają ten sam kierunek w przestrzeni. Na skutek tego gałęzie spektralne pasm  $\nu_{\text{N-H}}$ , „*szczątkowych*”  $\nu_{\text{N-H}}$ , i  $\nu_{\text{N-D}}$  nie różnią się swoimi właściwościami dichroizmu liniowego.



**Rys. 9.6.1.** Międzyłańcuchowe oddziaływanie ekscytonowe w tereftaloamidach.

Obniżenie temperatury do 77K nie zmienia zbytnio sposobu sprzęgania się wiązań wodorowych, choć należy wspomnieć, że na mechanizm generowania widma wpływają dwa konkurujące oddziaływania ekscytonowe typu „*bok-do-boku*” i „*ogon-do-głowy*”, wobec czego w niskich temperaturach może tylko nieznacznie wzrastać wkład oddziaływania wzdłuż łańcuchów. Na korzyść tego stwierdzenia przemawia to, że rozkład intensywności widm zmierzonych dla dwóch prostopadłych orientacji wektora natężenia pola elektrycznego  $\vec{E}$  nie jest identyczny.

Wielkość sprzężenia pomiędzy wiązaniami wodorowymi zmniejsza się, gdy wzrasta długość bocznego łańcucha węglowego, a więc międzyłańcuchowe oddziaływania ekscytonowe są najsłabsze w kryształach estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego (EACA). W widmach tego związku pasma protonowych i deuteronowych

drgań rozciągających mają najmniej rozwiniętą dwugłęziową strukturę subtelną i są przesunięte w stronę wyższych częstości w porównaniu z widmami pozostałych tereftaloamidów. Drgania generowane przez protony kolejnych grup metylenowych  $-\text{CH}_2-$  dodatkowo zaburzają symetrię chmury elektronowej szkieletu molekularnego. Ponadto siła wiązania wodorowego, która w tym przypadku jest mniejsza, wydaje się również mieć wpływ na międzylańcuchowe oddziaływania ekscytonowe.

Efekty izotopowe H/D w widmach tereftaloamidów wskazują na to, że rozkład protonów i deuteronów w łańcuchach wiązań wodorowych zależy od siły sprzężenia ekscytonowego. Kiedy w widmach izotopowo rozcieńczonych próbek pasma „szcztkowe”  $\nu_{\text{N-H}}$  wykazują bardzo podobne efekty temperaturowe i polaryzacyjne jak pasma protonowych drgań rozciągających, wówczas zachodzi „*samoorganizacja izotopowa H/D*”, która polega na nielosowym rozkładzie izotopów wodoru w sieci krystalicznej. Sposób realizacji tego uporządkowania zależy od typu oddziaływania ekscytonowego pomiędzy wiązaniami wodorowymi. W kryształach tereftaloamidów pomiędzy mostkami wodorowymi dominuje sprzężenie typu „*bok-do-boku*”, a więc po rozcieńczeniu izotopowym H/D wiązania wodorowe uczestniczące w tworzeniu lokalnych dimerów są obsadzone takimi samymi izotopami wodoru. Struktura dwugłęziowa pasm  $\nu_{\text{N-D}}$  w widmach kryształów Gly,  $\beta$ -Ala i GABA jest lepiej wykształcona niż w widmach EACA, co wskazuje, że międzylańcuchowe sprzężenie ekscytonowe w tych związkach jest silniejsze. Najprawdopodobniej więc, rozkład protonów i deuteronów pomiędzy łańcuchami Gly,  $\beta$ -Ala i GABA jest nieprzypadkowy, natomiast w kryształach EACA jest losowy lub częściowo losowy. Granica pomiędzy obydwojema zjawiskami, tzn. pomiędzy „*samoorganizacją*” a jej brakiem, jest bardzo trudna do ustalenia. W izotopowo rozcieńczonych kryształach istnieje równowaga pomiędzy formami symetrycznymi, „HH” lub „DD”, a dimerem niesymetrycznym „HD”. Specyficzne siły przyciągające, czyli „*dynamiczne oddziaływania kooperatywne*” są odpowiedzialne za dodatkową energię stabilizującą dimery o takich samych izotopach (różnica pomiędzy entalpią swobodną  $\Delta G$  tworzenia dimerów „HH” i „HD” wynosi ona około 1,5 kcal/mol [53,144,150,161]). Gdy stężenie dimerów niesymetrycznych „HD” jest bardzo małe są one niewykrywalne za pomocą metod spektroskopowych.

Właściwości spektralne kryształów tereftaloamidów dobitnie poświadczają wpływ struktury elektronowej wodorowo powiązanych cząsteczek na drogę, po jakiej zachodzi oddziaływanie ekscytonowe pomiędzy mostkami wodorowymi. Występowanie w strukturze molekularnej związku chemicznego zdelokalizowanych grup  $\pi$ -elektronowych nie zawsze musi oznaczać, że oddziaływania ekscytonowe będą zachodzić w obrębie łańcuchów wiązań

wodorowych. Aby wzdłuż łańcuchów oscylował prąd elektronowy wygenerowany przez całkowicie symetryczne drgania protonów, a sąsiadujące mostki były ze sobą silnie sprzężone, musi być spełniony bardzo ważny warunek – grupa protonodonorowa X–H powinna wchodzić w skład ugrupowania atomów tworzących układ  $\pi$ -elektronowy, grupa akceptorowa może być również jego częścią, ale jest to mniej istotne. Tylko wtedy w spolaryzowanych widmach w podczerwieni zauważa się silne rozszczepienie pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających (efekty **rozszczepienia Davydowa**).



## Rozdział IX.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH

## 9.1. Model obliczeniowy kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w widmach łańcuchowych asocjatyw wiązań wodorowych

W celu wykonania modelowych obliczeń konturów pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  zostanie wykorzystany dwupoziomowy model oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi wiązaniami wodorowymi układów łańcuchowych. W ramach tego modelu można wziąć pod uwagę dwa skrajne przypadki sprzężeń między wiązaniami wodorowymi, a mianowicie:

- (a)  $E_{TH} < E_{SS}$ , energia stanu ekscytonowego **TH** (oddziaływania typu „ogon-do-głowy”) jest niższa niż energia stanu **SS** (oddziaływania typu „bok-do-boku”), co oznacza, że dominuje stan **TH**,
- (b)  $E_{SS} < E_{TH}$ , stan ekscytonowy **SS** ma niższą energię niż stan **TH**, a więc dominuje oddziaływanie **SS**.

Względny wkład procentowy każdego mechanizmu sprzężenia ekscytonowego w generowanie widma w podczerwieni opisuje temperaturowa relacja typu Boltzmanna. Ponadto, dla tych dwóch indywidualnych oddziaływań, **TH** i **SS**, określa się parametry wagi statystycznej, które zależne są od temperatury i spełniają następującą równość:

$$P_{TH}(T) + P_{SS}(T) = 1 \quad (9.1.1)$$

Kiedy stan **TH** ma niższą wartość energii, a wysokość bariery energetycznej  $\alpha^{TH,SS}$  jest stosunkowo niska, wówczas poszczególne wagi statystyczne,  $P_{TH}^{TH,SS}(T)$  i  $P_{SS}^{TH,SS}(T)$ , definiuje się poniższymi wzorami (gdzie  $k_B$  to stała Boltzmanna):

$$P_{TH}^{TH,SS}(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha^{TH,SS}}{k_B T}\right) \quad (9.1.2)$$

$$P_{SS}^{TH,SS}(T) = \exp\left(-\frac{\alpha^{TH,SS}}{k_B T}\right) \quad (9.1.3)$$

W bardzo niskich temperaturach wartość parametru  $P_{TH}^{TH,SS}(T)$  może być równa nawet 1,0. Wzrost temperatury częściowo anihiluje sprzężenie **TH**, ze względu na to, że jądra atomowe drgają z większą amplitudą, a to osłabia oscylujący wzdłuż łańcuchów prąd elektronowy. Wobec tego, w wysokich temperaturach waga statystyczna  $P_{TH}^{TH,SS}(T)$  zmniejsza się i przyjmuje wartość pośrednią pomiędzy 0,0 a 1,0 (raczej bliższą 0,5), natomiast waga statystyczna  $P_{SS}^{TH,SS}(T)$  rośnie, a jej wartość mieści się w przedziale od 0,0 do 0,5. Wielkość luki energetycznej  $\alpha^{TH,SS}$  pomiędzy dwoma skwantowanymi stanami ekscytonowymi, **TH** i **SS**, zależy od właściwości elektronowych cząsteczek danego związku, i jest głównym czynnikiem regulującym względny udział poszczególnych mechanizmów w całkowitym oddziaływaniu ekscytonowym. Przejście do stanu wzbudzonego **SS** jest tym bardziej prawdopodobne, im energia aktywacji ma mniejszą wartość.

Dla drugiego przypadku odpowiadającego sytuacji, gdy stan **SS** jest dominujący, a oddziaływanie ekscytonowe **TH** jest formalnie traktowane jako stan o znacznie większej energii, parametry  $P_{SS}^{SS,TH}(T)$  i  $P_{TH}^{SS,TH}(T)$ , można zapisać w bardzo podobny sposób:

$$P_{SS}^{SS,TH}(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\alpha^{SS,TH}}{k_B T}\right) \quad (9.1.4)$$

$$P_{TH}^{SS,TH}(T) = \exp\left(-\frac{\alpha^{SS,TH}}{k_B T}\right) \quad (9.1.5)$$

Z uwagi na fakt, że to oddziaływanie **SS** jest podstawowym typem sprzężenia ekscytonowego w bardzo niskich temperaturach statystyczna waga parametru  $P_{SS}^{SS,TH}(T)$  jest w przybliżeniu równa 1,0, podczas gdy parametr  $P_{TH}^{SS,TH}(T)$  jest prawie równy 0,0. W temperaturach wyższych wartość parametru  $P_{SS}^{SS,TH}(T)$  zbliża się do 0,5, a waga statystyczna  $P_{TH}^{SS,TH}(T)$  przyjmuje wartość pośrednią pomiędzy 0,0 i 1,0. Z oszacowań doświadczalnych wynika, że luka energetyczna  $\alpha^{SS,TH}$  w niektórych przypadkach może być bardzo duża, a to sprawia, że przejście do stanu wzbudzonego **TH** jest praktycznie niemożliwe.

Bazując na zaproponowanym podejściu teoretyczne widmo wiązania wodorowego można traktować, jako superpozycję dwóch składowych, a każda z nich z inną wagą statystyczną zależną od właściwości elektronowych układu molekularnego, odpowiada innemu mechanizmowi oddziaływania ekscytonowego. Z kolei dany mechanizm sprzężenia ekscytonowego generuje widmo, które w ujęciu teorii „*silnego sprzężenia*” jest superpozycją komponenty „*plus*” i komponenty „*minus*”.

Gdy wiązania wodorowe sprzężone są wzdłuż łańcucha, czyli jak „*ogon-do-głowy*”, wówczas zakłada się, że za podstawowe właściwości spektralne odpowiedzialny jest model liniowego dimeru. W przypadku takiego liniowego dimeru, w którym występuje sprzężenie typu **TH**, pasmo „*plus*” położone przy niższych częstościach jest związane z dozwolonym przez symetrię przejściem do wzbudzonego stanu **A** zupełnie symetrycznego drgania rozciągającego protonu w dimerze. Z drugiej strony, zlokalizowane przy wyższych częstościach pasmo „*minus*” generowane jest przez zabronione przejście do wzbudzonego stanu **B** niecałkowicie symetrycznego drgania protonu.

Kiedy wiązania wodorowe sąsiadujących łańcuchów sprzęgają się „*bocznie*”, wtedy również można założyć, że właściwości spektralne wynikają z oddziaływań ekscytonowych zachodzących w centrosymetrycznym dimerze. Pasma „*plus*” położone jest przy wyższych częstościach i odpowiada dozwolonemu przez symetrię przejściu do wzbudzonego stanu **A<sub>u</sub>** niepełnosymetrycznych protonowych drgań rozciągających. Natomiast pasmo „*minus*” pojawia się w zakresie niższych częstotliwości i związane jest z zabronionym przejściem do stanu wzbudzonego o symetrii **A<sub>g</sub>**.

Formalizm teorii „*silnego sprzężenia*” przewiduje, że na strukturę subtelną pasm  $\nu_{X-H}$  w widmach dimerów wiązań wodorowych zasadniczo wpływają trzy parametry sprzężenia: *parametr dystorsji*  $b_H$ , oraz *parametry oddziaływania rezonansowego*  $C_0$  i  $C_1$ ; każdy z nich ma oczywiście określony sens fizyczny [162].

**Parametr dystorsji**  $b_H$  opisuje zmianę równowagowej geometrii dla niskoenergetycznego drgania rozciągającego cały mostek, przy wzbudzeniu protonowych drgań rozciągających o dużej częstotliwości.

**Parametry oddziaływania rezonansowego**  $C_0$  i  $C_1$  są współczynnikami rozwinięcia całki oddziaływania rezonansowego względem współrzędnych normalnych, które opisują drgania o niskiej częstotliwości  $\nu_{X...Y}$ , zgodnie ze wzorem:

$$C = C_0 + C_1 Q_1 \quad (9.1.6)$$

gdzie:

$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A + Q_B)$  – pełnosymetryczna współrzędna normalna niskoenergetycznych drgań rozciągających w dimerze wiązań wodorowych.

Parametry  $C_0$  i  $C_1$  charakteryzują wzajemne oddziaływania pomiędzy dwoma wiązaniami wodorowymi dimeru, znajdującymi się w stanie vibracyjnie wzbudzonym.

Wartości opisywanych tu parametrów są powiązane z rozkładem intensywności pasm  $\nu_{X-H}$  w widmach dimerów wiązań wodorowych. Otóż wielkości  $b_H$  i  $C_1$  mają bezpośredni związek z szerokością pasm  $\nu_{X-H}$ , natomiast  $C_0$  określa rozszczepienie komponent pasma  $\nu_{X-H}$ , które odpowiadają przejściom do stanów o różnej symetrii protonowych drgań w dimerze. Wartość parametru  $b_D$  dla pasma  $\nu_{X-D}$  jest  $\sqrt{2}$  mniejsza od wartości parametru  $b_H$ , opisuje to następująca zależność:  $b_H = \sqrt{2}b_D$ , a wynika ona ze stosunku mas protonu i deuteronu. Teoria „*silnego sprzężenia*” zakłada również, że efekt wymiany izotopowej H/D przy teoretycznym odtwarzaniu struktury subtelnej pasm deuteronowych drgań rozciągających, polega na zmniejszeniu wartości parametrów  $C_0$  i  $C_1$  od 1 do  $\sqrt{2}$  razy.

## 10.2. Obliczenia modelowe kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających wykonane w oparciu o teorię „*silnego sprzężenia*” dla wybranych układów łańcuchowych

Obliczenia modelowe są próbą jakościowego odtworzenia dwugąździowej struktury subtelnej pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  w widmach wybranych układów molekularnych. Teoretyczne widma zostały obliczone po uwzględnieniu wag statystycznych poszczególnych mechanizmów sprzężenia ekscytonowego, **TH** i **SS**. Należy też pamiętać, że każdy z tych mechanizmów generuje własne widmo, które jest superpozycją pasma „*plus*” i pasma „*minus*”, a ich wkład jest proporcjonalny do wag statystycznych  $F^+$  i  $F^-$ . Wykonując symulację kształtów konturów pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$  zastosowano zamieszczone w **Tabeli 10.2.1** i **Tabeli 10.2.2** parametry sprzężenia.

**Tabela 10.2.1.** Parametry sprzężenia wyznaczone dla kryształów 124TzI i 3MetOx.

Pasma $\nu_{X-H}$						
	$b_H$	$C_0$	$C_1$	$F^+$	$F^-$	$\Omega_{X...Y} \text{ cm}^{-1}$
124TzI	1,4	1,5	0,2	1,0	0,2	85
3MetOx	1,0	1,3	0,2	1,0	0,1	85
Pasma $\nu_{X-D}$						
	$b_D$	$C_0$	$C_1$	$F^+$	$F^-$	$\Omega_{X...Y} \text{ cm}^{-1}$
124TzI	0,4	0,2	0,0	1,0	0,2	85
3MetOx	0,3	0,2	0,0	1,0	0,0	85

**Tabela 10.2.2.** Parametry sprzężenia wyznaczone dla kryształów 4Br35DMPz i 34DMPAA.

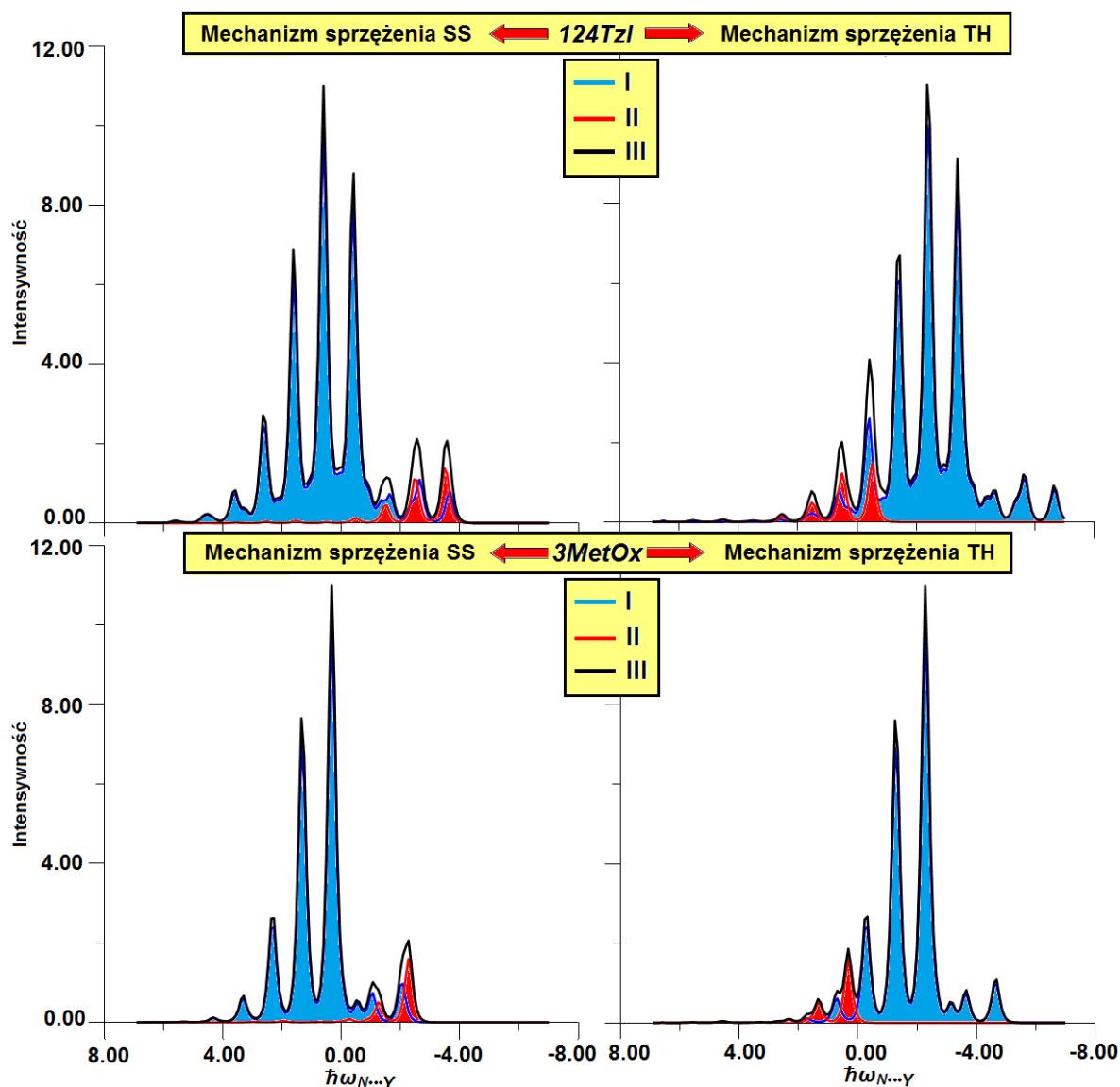
Pasmo $\nu_{X-H}$						
	$b_H$	$C_0$	$C_1$	$F^+$	$F^-$	$\Omega_{X...Y} \text{ cm}^{-1}$
4Br35DMPz	1,4	1,5	0,2	1,0	0,2	85
34DMPAA	1,2	1,3	0,2	1,0	0,2	85
Pasmo $\nu_{X-D}$						
	$b_D$	$C_0$	$C_1$	$F^+$	$F^-$	$\Omega_{X...Y} \text{ cm}^{-1}$
4Br35DMPz	0,4	0,2	0,0	1,0	0,2	85
34DMPAA	0,3	0,6	-0,2	1,0	0,0	85

Gdy przeprowadzano kalkulacje mające na celu odtworzenie struktury subtelnej widm w podczerwieni czystych i izotopowo rozcieńczonych deuterem kryształów 1,2,4-triazolu, 3-metylo-2-oksindolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego oszacowano również stosunek wag statystycznych parametrów dla mechanizmów **SS** i **TH** w dwóch różnych temperaturach:

- dla 124Tzl: 0,5:0,5 (293K), 0,2:0,8 (77K),
- dla 3MetOx: 0,95:0,05 (293K), 0,95:0,05 (77K),
- dla 4Br35DMPz: 0,5:0,5 (293K), 0,2:0,8 (77K),
- dla 34DMPAA: 0,9:0,1 (293K), 1,0:0,0 (77K).

Na **Rys. 10.2.1** i **Rys. 10.2.2** przedstawiono wyniki obliczeń modelowych widm kryształów 124Tzl i 3MetOx przeprowadzone w ramach teorii „*silnego sprzężenia*”, które wykonano dla dwóch indywidualnych oddziaływań ekscytonowych, **SS** i **TH**, przyjmując, że centrosymetryczny i liniowy dimer wiązań wodorowych jest podstawową jednostką strukturalną odpowiedzialną za właściwości spektralne widm generowanych przez te mechanizmy.

Na **Rys. 10.2.3** zaprezentowano numeryczną reprodukcję temperaturowej ewolucji kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w widmach 124Tzl i 3MetOx, towarzyszącą zmianom względnego udziału procentowego mechanizmów oddziaływania ekscytonowego **SS** i **TH**.

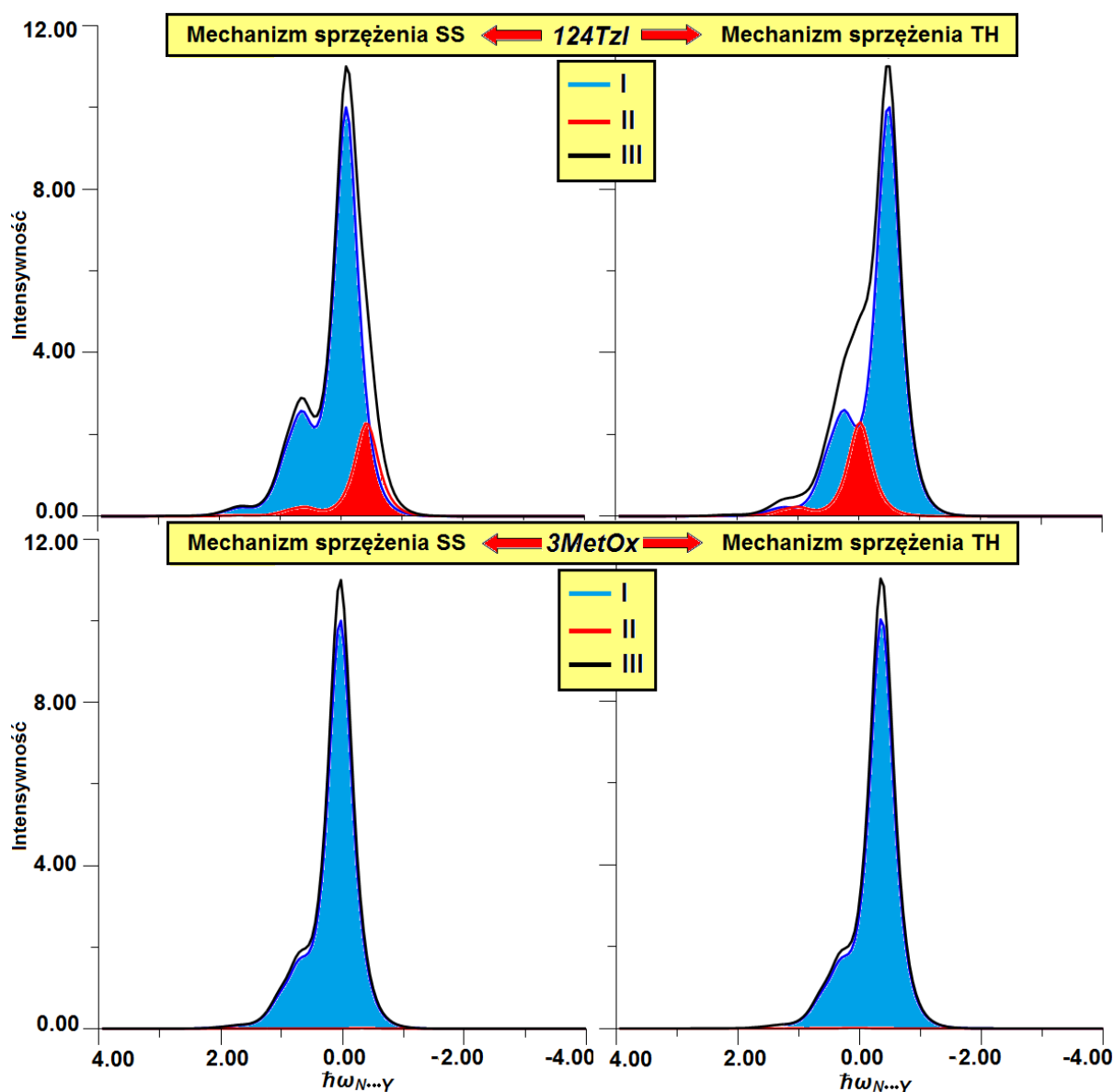


**Rys. 10.2.1.** Teoretyczne odtworzenie kształtu struktury subtelnej pasm  $\nu_{X-H}$  widm kryształów 1,2,4-triazolu (124TzI) i 3-metylo-2-oksindolu (3MetOx), wykonane w ramach teorii „*silnego sprzężenia*” dla dwóch indywidualnych mechanizmów wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych typu „*bok-do-boku*” (SS) oraz „*ogon-do-głowy*” (TH).

- (I) Pasmo „*plus*”.
- (II) Pasmo „*minus*”.
- (III) Superpozycja pasma „*plus*” i pasma „*minus*”, każde widmo wzięto do obliczeń z odpowiednim parametrem wagi statystycznej  $F^+$  i  $F^-$ .

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{X...Y}$  wiązania wodorowego.

Intensywność podana jest w jednostkach arbitralnych.



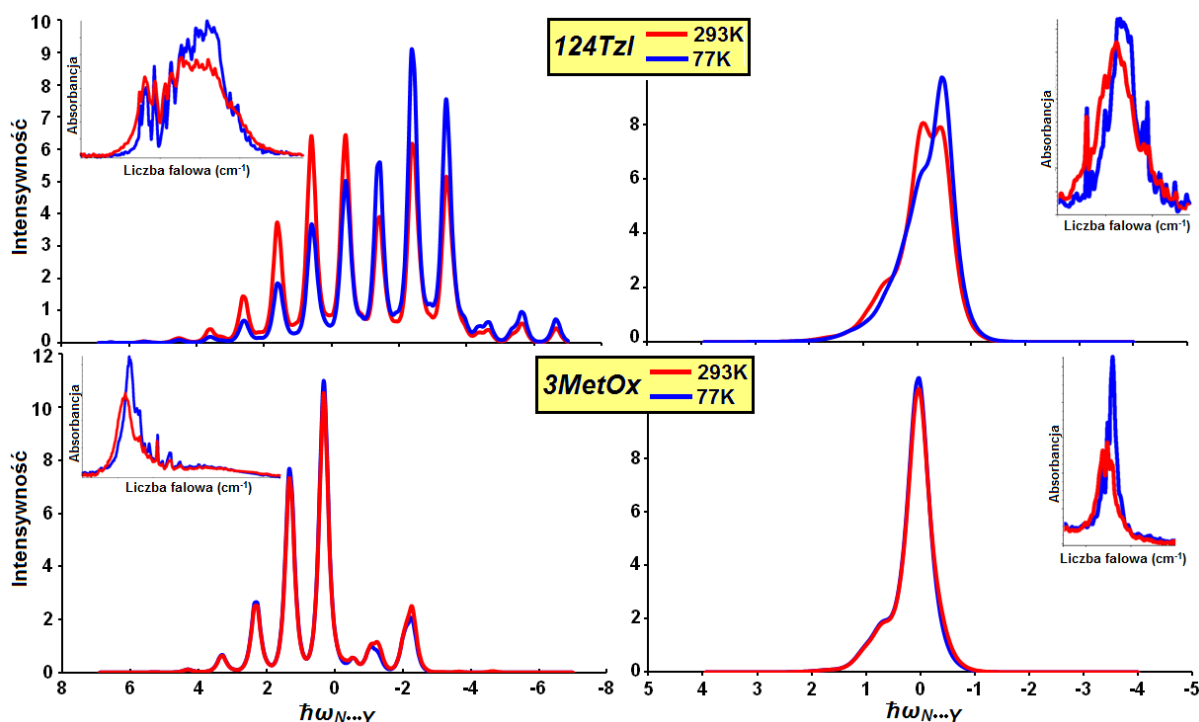
**Rys. 10.2.2.** Teoretyczne odtworzenie kształtu struktury subtelnej pasm  $\nu_{X-D}$  widm kryształów 1,2,4-triazolu (124TzI) i 3-metylo-2-oksindolu (3MetOx), wykonane w ramach teorii „*silnego sprzężenia*” dla dwóch indywidualnych mechanizmów wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych typu „*bok-do-boku*” (SS) oraz „*ogon-do-głowy*” (TH).

- (I) Pasmo „*plus*”.
- (II) Pasmo „*minus*”.
- (III) Superpozycja pasma „*plus*” i pasma „*minus*”, każde widmo wzięto do obliczeń z odpowiednim parametrem wagi statystycznej  $F^+$  i  $F^-$ .

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{X...Y}$  wiązania wodorowego.

Intensywność podana jest w jednostkach arbitralnych.

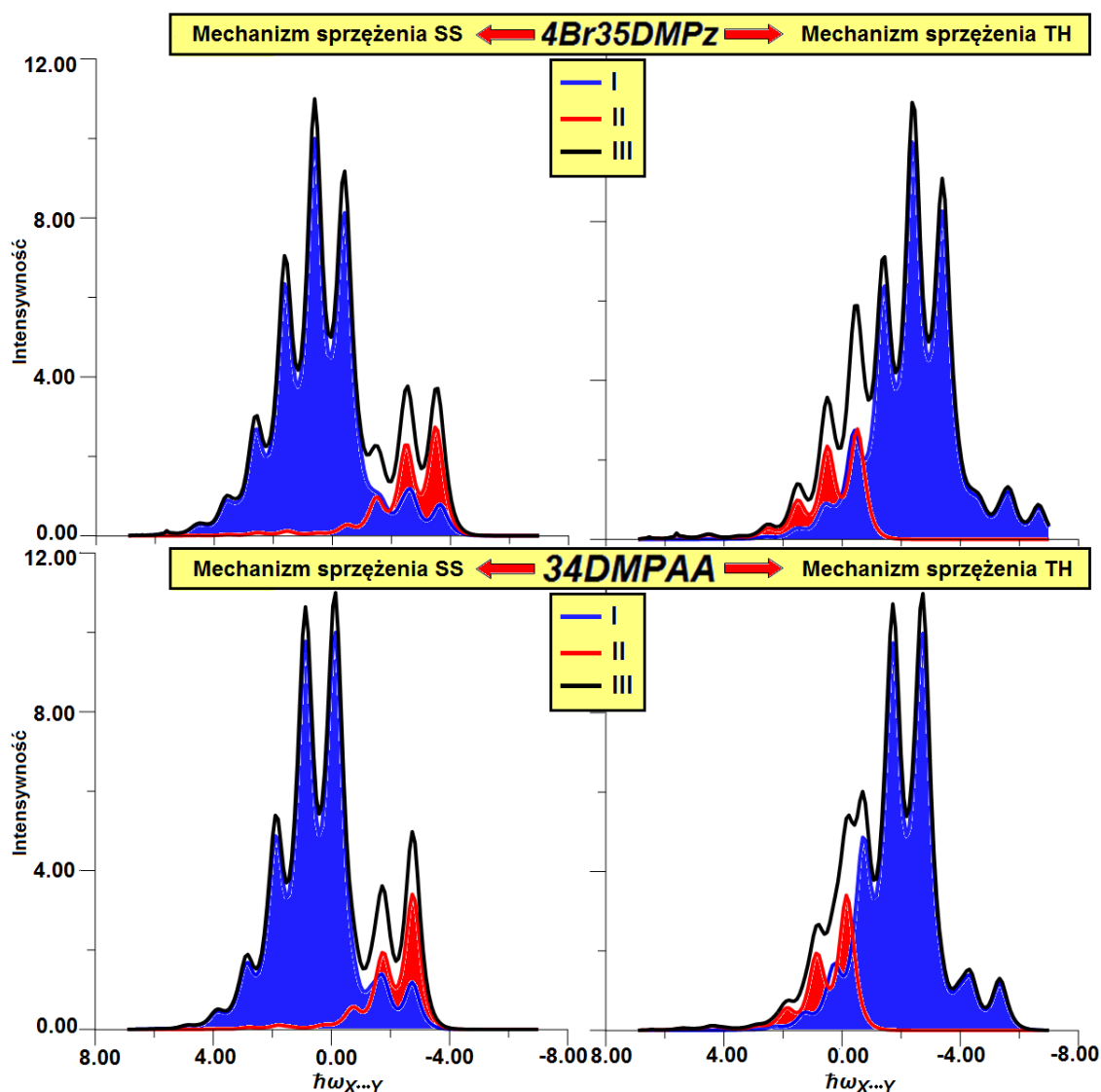




**Rys. 10.2.3.** Temperaturowa ewolucja kształtów konturów pasm  $\nu_{X-H}$  (po lewej) i  $\nu_{X-D}$  (po prawej), towarzysząca zmianom udziału dwóch różnych mechanizmów sprzężenia ekscytonowego, tj. „*bok-do-boku*” (SS) i „*ogon-do-głowy*” (TH). Numeryczna reprodukcja efektu temperaturowego w widmach kryształów 124Tzl i 3MetOx. Stosunek względnego udziału mechanizmu SS i TH w generowaniu pasma  $\nu_{X-H}$  wynosi dla 124Tzl: 0,5:0,5 (293K), 0,2:0,8 (77K), a dla 3MetOx: 0,95:0,05 (293K), 0,95:0,05 (77K). Stosunek względnego udziału mechanizmu SS i TH w generowaniu pasma  $\nu_{X-D}$  wynosi dla 124Tzl: 0,5:0,5 (293K), 0,2:0,8 (77K), a dla 3MetOx: 0,95:0,05 (293K), 0,95:0,05 (77K). Efekty temperaturowe w widmach eksperymentalnych badanych substancji przedstawiono w górnym rogu każdego widma teoretycznego.

Na **Rys. 10.2.4** i **Rys. 10.2.5** pokazano teoretyczne kontury widm kryształów 4Br35DMPz i 34DMPAA, obliczone dla dwóch indywidualnych mechanizmów oddziaływań ekscytonowych, SS i TH, zakładając, że centrosymetryczny i liniowy dimer wiązań wodorowych jest podstawową jednostką strukturalną odpowiedzialną za efekty spektralne widm generowanych przez te oddziaływania.

Na **Rys. 10.2.6** przedstawiono numeryczną reprodukcję efektów temperaturowych w widmach 4Br35DMPz i 34DMPAA, które związane są ze zmianami względnego udziału procentowego mechanizmu sprzężenia ekscytonowego.

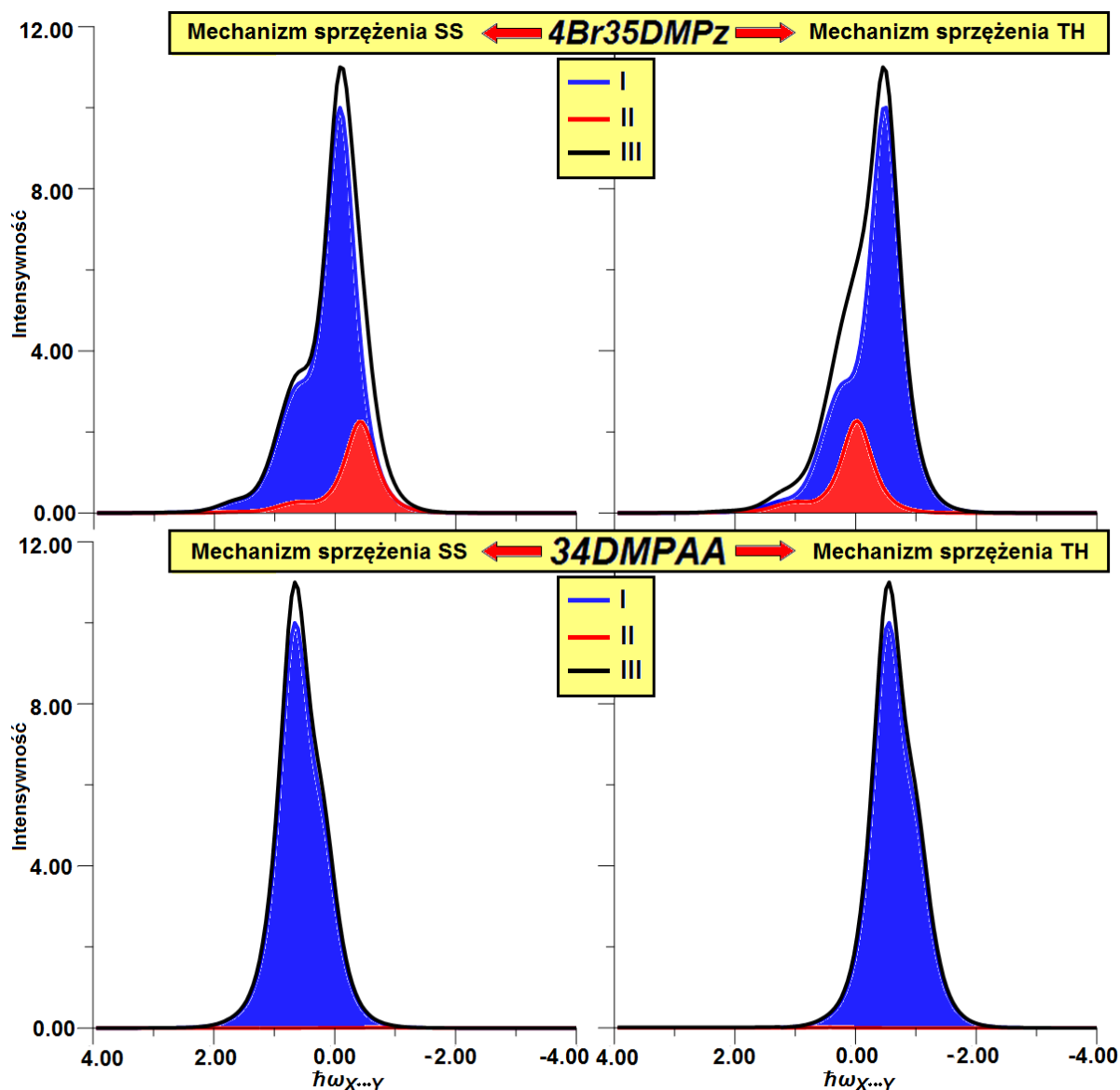


**Rys. 10.2.4.** Teoretyczne odtworzenie kształtu struktury subtelnej pasm  $\nu_{X-H}$  widm kryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu (4Br35DMPz) oraz kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (34DMPAA), wykonane w ramach teorii „*silnego sprzężenia*” dla dwóch indywidualnych mechanizmów vibracyjnych oddziaływań ekscytonowych typu „*bok-do-boku*” (SS) i „*ogon-do-głowy*” (TH).

- (I) Pasmo „*plus*”.
- (II) Pasmo „*minus*”.
- (III) Superpozycja pasma „*plus*” i pasma „*minus*”, każde widmo wzięto do obliczeń z odpowiednim parametrem wagi statystycznej  $F^+$  i  $F^-$ .

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{X\cdots Y}$  wiązania wodorowego.

Intensywność podana jest w jednostkach arbitralnych.

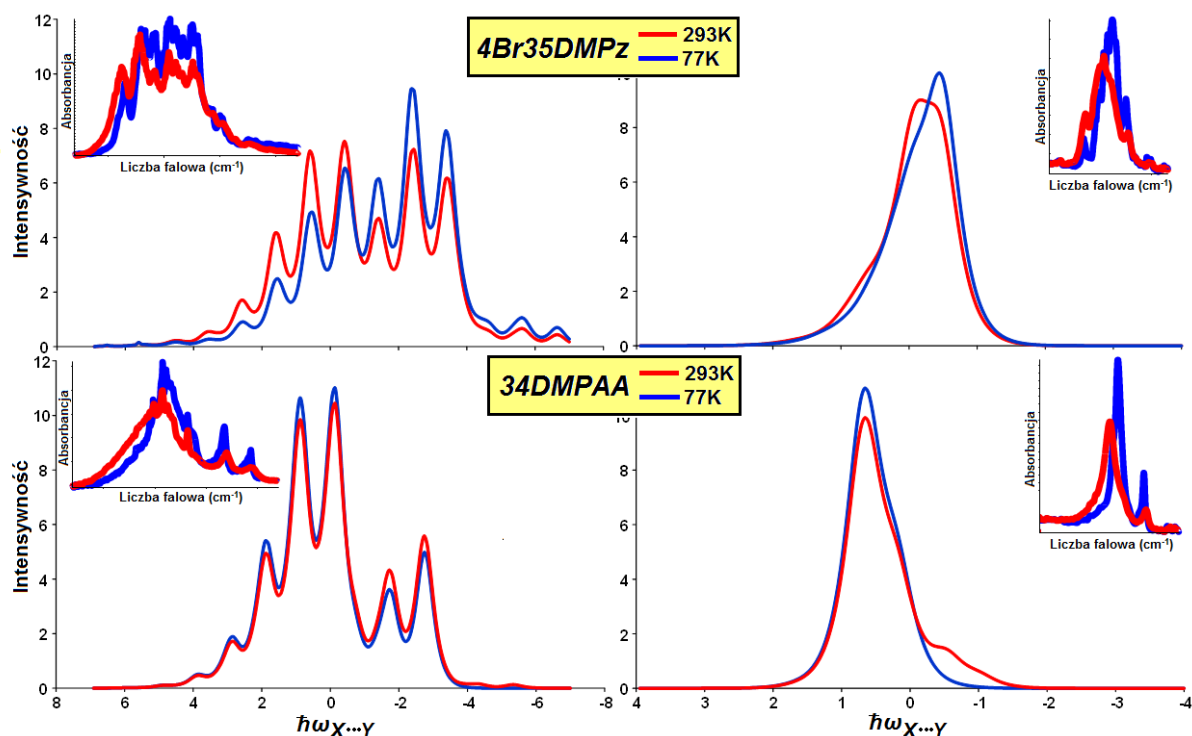


**Rys. 10.2.5.** Teoretyczne odtworzenie kształtu struktury subtelnej pasm  $\nu_{X-D}$  widm kryształów 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu (4Br35DMPz) oraz kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (34DMPAA), wykonane w ramach teorii „*silnego sprzężenia*” dla dwóch indywidualnych mechanizmów wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych typu „*bok-do-boku*” (SS) i „*ogon-do-głowy*” (TH).

- (I) Pasmo „*plus*”.
- (II) Pasmo „*minus*”.
- (III) Superpozycja pasma „*plus*” i pasma „*minus*”, każde widmo wzięto do obliczeń z odpowiednim parametrem wagi statystycznej  $F^+$  i  $F^-$ .

Energie przejść są podane w kwantach wzbudzenia drgań  $\nu_{X...Y}$  wiązania wodorowego.

Intensywność podana jest w jednostkach arbitralnych.



**Rys. 10.2.6.** Temperaturowa ewolucja kształtów konturów pasm  $\nu_{X-H}$  (po lewej) i  $\nu_{X-D}$  (po prawej), towarzysząca zmianom udziału dwóch różnych mechanizmów sprzężenia ekscytonowego, tj. „bok-do-boku” (SS) i „ogon-do-głowy” (TH). Numeryczna reprodukcja efektu temperaturowego w widmach kryształów 4Br35DMPz i 34DMPAA. Stosunek względnego udziału mechanizmu SS i TH w generowaniu pasma  $\nu_{X-H}$  wynosi dla 4Br35DMPz: 0,5:0,5 (293K), 0,2:0,8 (77K), a dla 34DMPAA: 0,9:0,1 (293K), 1,0:0,0 (77K). Stosunek względnego udziału mechanizmu SS i TH w generowaniu pasma  $\nu_{X-D}$  wynosi dla 4Br35DMPz: 0,5:0,5 (293K), 0,2:0,8 (77K), a dla 34DMPAA: 0,9:0,1 (293K), 1,0:0,0 (77K). Efekty temperaturowe w widmach eksperymentalnych badanych substancji przedstawiono w górnym rogu każdego widma teoretycznego.

Zaprezentowane na **Rys. 10.2.3** i **Rys. 10.2.6** symulacje efektów temperaturowych w widmach kryształów 1,2,4-triazolu, 3-metylo-2-oksindolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, w sposób zadawalający odtwarzają efekty spektralne zauważone w widmach eksperymentalnych. Przedstawione powyżej wyniki pomiarów spektroskopowych i obliczeń teoretycznych prowadzą do następujących wniosków: pasma protonowych i deuteronowych drgań rozciągających,  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ , w widmach łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych wykazują skomplikowane efekty temperaturowe i efekty

dichroizmu liniowego, gdyż są superpozycją dwóch widm, a każde z tych dwóch widm z zależną od temperatury wagą statystyczną odpowiada innemu mechanizmowi sprzężenia.

### 10.3. Podsumowanie badań spektroskopowych

*Teoria ekscytonowa* przewiduje dla łańcuchowych układów wiązań wodorowych, że zjawiska fizyczne zachodzące na poziomie komórki elementarnej w głównej mierze decydują o właściwościach spektralnych związku, a więc na kształt rejestrowanego widma wpływają najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe w stanach wzbudzonych ruchu protonowego, obejmujące wszystkie nierównoważne translacyjnie wiązania wodorowe w komórce elementarnej. Wydawało się oczywiste, że takie wiązania wodorowe oddziałują jedynie „poprzez-przestrzeń” w wyniku działania sił van der Waalsa, a to implikuje wniosek, że mechanizm sprzężenia jest niezależny od zmian temperatury. W rzeczywistości jednak oddziaływania ekscytonowe w łańcuchowych asocjatach mają o wiele bardziej złożoną naturę. Przeprowadzone badania spektroskopowe dowodzą istnienia dwóch konkurujących ze sobą typów sprzężenia ekscytonowego:

- ✓ oddziaływania „*bok-do-boku*” („*side-to-side*”: **SS**), obejmującego częściowo niezależne pary wiązań wodorowych, każda taka para składa się z dwóch mostków należących do sąsiadujących ze sobą łańcuchów, pomiędzy mostkami wodorowymi lokalnego dimeru zachodzą oddziaływania typu *dipol-dipol*;
- ✓ oddziaływania „*ogon-do-głowy*” („*tail-to-head*”: **TH**), przenoszonego poprzez łatwo polaryzowalne elektrony  $\pi$  i zachodzącego pomiędzy sąsiadującymi w łańcuchu wiązaniami wodorowymi.

Sprzężenie wzdłuż łańcucha może zachodzić tylko wtedy, gdy cząsteczki wykazują „korzystną” strukturę elektronową – protonodawca i protonobiorca wiązania wodorowego jest częścią dużego, zdelokalizowanego układu  $\pi$ -elektronowego. Gdy ten warunek jest spełniony całkowicie symetryczne drgania protonów w łańcuchu generują prąd elektronowy, który oscyluje wzdłuż każdego indywidualnego łańcucha. Ten typ sprzężenia ekscytonowego występuje jedynie w niskich temperaturach, gdyż drgania jąder atomowych odbywające się ze zbyt dużą częstotliwością anihilują wspomniany prąd elektronowy. Z tego też względu, kiedy temperatura otoczenia wzrasta oznacza to, że zaczyna wzrastać udział oddziaływania ekscytonowego „*bok-do-boku*” i mostki sprzęgają się „poprzez-przestrzeń”. Mechanizm

generowania widm w podczerwieni łańcuchowych asocjatów wiązań wodorowych, podobnie jak dla układów cyklicznych, również zależy od właściwości elektronowych molekuł i od temperatury. Rejestrowane widmo jest superpozycją dwóch składowych, które związane są z dwoma różnymi typami sprzężenia.

Bardzo istotne jest to, że wywołana przez temperaturę zmiana mechanizmu sprzężenia, znajduje odzwierciedlenie w zmianie efektów temperaturowych oraz efektów polaryzacyjnych. W niskotemperaturowych widmach łańcuchowych układów molekularnych o „korzystnych” właściwościach elektronowych, zauważa się znaczny wzrost intensywności długofalowej części pasma  $\nu_{X-H}$  w porównaniu do gałęzi widmowej zlokalizowanej przy wyższych częstościach, oraz pojawienie się bardzo silnych efektów dichroizmu liniowego związanych z tym, że gałęzie spektralne pasma protonowych drgań rozciągających różnią się kierunkami dipolowych momentów przejść. Komponenty polaryzacyjne mają nieproporcjonalny rozkład intensywności, a najbardziej intensywna część pasma  $\nu_{X-H}$  rozszczepia się na multiplet (**rozszczepienie Davydowa**). Struktura elektronowa cząsteczek powiązanych wodorowo w zygzakowate łańcuchy jest głównym czynnikiem determinującym sposób, w jaki zachodzi sprzężenie ekscytonowe, a zatem także określa temperaturową zależność efektów **rozszczepienia Davydowa** w widmach w podczerwieni.

Gdy cząsteczki zasocjowanych układów łańcuchowych nie posiadają w swej budowie chemicznej grupy protonodonorowej wchodzącej w skład jakiegoś dużego układu  $\pi$ -elektronowego, wtedy w szerokim zakresie temperatury dominują pomiędzy wiązaniami oddziaływania „**poprzecz-przestrzeń**”. Wraz ze spadkiem temperatury w widmach w podczerwieni tych kryształów można jedynie dostrzec wyostrzenie i zwężenie linii widmowych, oraz podstawowy efekt polaryzacyjny wynikający z różnego ułożenia wektora natężenia pola elektrycznego względem przestrzennie zorientowanych łańcuchów.

Wyszczególnione tu fakty dowodzą, że za pomocą stosowanego dawniej modelu **dipol-dipolowego** nie można wyjaśnić wpływu zmian temperatury na efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach łańcuchów wiązań wodorowych. Temperaturowo zależne efekty **rozszczepienia Davydowa** dobitnie potwierdzają natomiast prawidłowość modelu zakładającego zmienność parametrów wag statystycznych mechanizmów oddziaływań ekscytonowych, „**bok-do-boku**” i „**ogon-do-głowy**”, wraz z temperaturą. Skłania to do wniosku, że oddziaływania ekscytonowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanach wzbudzonych drgań protonowych są zjawiskiem powszechnym w przyrodzie i ich złożona natura nie zależy od geometrii rozkładu przestrzennego wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. Omawiane dwa typy sprzężenia ekscytonowego występują w kryształach

cząsteczkowych, które mogą charakteryzować się różnymi motywami strukturalnymi, takimi jak nieskończenie długie, zygzakowate łańcuchy, cykliczne dimery, trimery, tetramery lub nawet heksamery.

#### 10.4. Osiągnięcia naukowe badań spektroskopowych przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej

Podsumowując, można stwierdzić, że w trakcie wykonywania badań i ich późniejszej interpretacji udało się rozwiązać wszystkie przedstawione na początku problemy naukowe. Moim zdaniem do najistotniejszych osiągnięć prezentowanej pracy doktorskiej można zaliczyć poniższe fakty:

1. Udało się wytłumaczyć mechanizm generowania temperaturowo zależnych efektów dichroizmu liniowego w widmach w podczerwieni kryształów z nieskończenie długimi łańcuchami wiązań wodorowych, efekty te zależą również od struktury elektronowej asocjujących cząsteczek. Efekty temperaturowe w widmach kryształów tego typu są wynikiem boltzmannowskiej konkurencji dwóch mechanizmów oddziaływania ekscytonowego: w ramach jednego łańcucha i pomiędzy łańcuchami. Stosunek prawdopodobieństwa zachodzenia obydwu mechanizmów oddziaływań typu „*bok-do-boku*” i „*ogon-do-głowy*” zależy od własności elektronowych wodorowo związanych molekuł i od temperatury.
2. Udowodniono, że inaczej niż w przypadku cyklicznych układów wiązań wodorowych, mechanizm oddziaływania ekscytonowego wzdłuż łańcucha molekularnego wiąże się z generowaniem efektów dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*” dla protonowych drgań rozciągających pełnosymetrycznych i niepełnosymetrycznych. Z mechanizmu oddziaływania „*bocznego*” wynikają bardzo nieznaczne efekty dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*”.
3. Badania wykazały, że niezależnie od struktury przestrzennej asocjatorów wiązań wodorowych istnieje wspólny, ogólny mechanizm oddziaływań ekscytonowych, który polega na boltzmannowskiej konkurencji oddziaływania ekscytonowego typu „*bok-do-boku*” i „*ogon-do-głowy*”.
4. Potwierdzeniem słuszności tej hipotezy jest występowanie zależnych temperaturowo efektów dichroizmu liniowego „*drugiego rodzaju*” w spolaryzowanych widmach w zakresie podczerwieni łańcuchowych asocjatorów. W przypadku układów



cyklicznych te efekty polaryzacyjne nie występowały ze względu na wysoką symetrię kryształów.

5. Uzasadniono, że przeniesienie założeń *teorii molekularnych ekscytonów Davydova* do opisu widm w podczerwieni wodorowo związanych asocjatów nie pozwala wytłumaczyć efektów temperaturowych i polaryzacyjnych, a tym samym można stwierdzić, że stosowane wcześniej przybliżenie *dipol-dipolowe*, nieuwzględniające wpływu ruchów elektronowych na drgania atomów, nie oddaje w pełni natury oddziaływań ekscytonowych.
6. Na przykładzie 2-fenylimidazolu i 4-fenylimidazolu pokazano, że na sposób sprzęgania się wiązań wodorowych w kryształach może mieć również wpływ, oprócz struktury elektronowej, rodzaj izotopów wodoru obecnych w wiązaniu wodorowym.
7. Bazując na wynikach badań spektroskopowych diamidów kwasu tereftalowego, udowodniono, że bardzo istotna jest lokalizacja układów  $\pi$ -elektronowych w szkielecie molekularnym wodorowo związanych cząsteczek. Aby w widmach spolaryzowanych kryształów widoczne były efekty *rozszerzenia Davydowa* w zakresie częstotliwości pasm  $\nu_{X-H}$  i  $\nu_{X-D}$ , to protonodonorowa grupa X-H lub deuterodonorowa grupa X-D, powinna stykać się z układem  $\pi$ -elektronowym.
8. Zarejestrowano w temperaturze 293 i 77K widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek: 1,2,4-triazolu, 3-metylo-2-oksindolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu, kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, 2-fenylimidazolu oraz 4-fenylimidazolu, estru metylowego bistereftaloilo-bis-glicyny, estru metylowego bistereftaloilo-bis- $\beta$ -alaniny, estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-4-aminobutanowego i estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego.
9. Zmierzono w szerokim zakresie temperatury spolaryzowane widma w podczerwieni trzynastu różnych układów łańcuchowych i ich pochodnych izotopowych.
10. Zmierzono widma Ramana dla polikrystalicznych próbek badanych związków.
11. Wykonano dla 1,2,4-triazolu, 3-metylo-2-oksindolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego obliczenia teoretycznych konturów widm dla dwóch indywidualnych oddziaływań ekscytonowych, **SS** i **TH**, przyjmując, że centrosymetryczny i liniowy dimer wiązań wodorowych jest podstawową jednostką strukturalną odpowiedzialną za właściwości spektralne widm generowanych przez te mechanizmy. Zaprezentowano również numeryczną reprodukcję temperaturowej ewolucji kształtów konturów pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających w widmach, towarzyszącą zmianom względnego udziału

procentowego mechanizmów oddziaływania **SS** i **TH**. Widma teoretyczne w zadawalający sposób odtwarzają wyniki badań doświadczalnych.

## Literatura:

---

1. Y. Maréchal – *The Hydrogen Bond and the Water Molecule: The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media*, Elsevier, Grenoble (2007).
2. G. A. Jeffrey – *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York (1997).
3. G. R. Desiraju, T. Steiner – *The Weak Hydrogen Bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press Inc., New York (1999).
4. S. J. Grabowski – *Hydrogen bonding—new insights*, Springer, Dordrecht, The Netherlands(ed) (2006).
5. E. Arunan, G.R. Desiraju, R.A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D.C. Clary, R.H. Crabtree, J.J. Dannenberg, P. Hobza, H.G. Kjaergaard, A.C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1637.
6. B. Brycki – *Lokalizacja protonu w kompleksach z wiązaniem wodorowym typu OHO*, Wydaw. Naukowe UAM, Poznań (1997).
7. L. Sobczyk, *Wiad. Chem.* 55 (2001) 593.
8. Bing-Qiang Wang, Zhi-Ru Li, Di Wu, Xi-Yun Hao, Ru-Jiao Li, Chia-Chung Sun, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 91.
9. A. Bielański – *Podstawy chemii nieorganicznej I*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2004).
10. G. A. Jeffrey, W. Saenger – *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer-Verlag, Berlin (1994).
11. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer – *Biochemia*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2007).
12. L. Stryer – *Biochemia*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2003).
13. J. McMurry – *Chemia organiczna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2007).
14. E. D. Głowacki, M. Irimia-Vladu, S. Bauerb, N.S. Sariciftcia, *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 3742.
15. C. Zhong, Y. Deng, A.F. Roudsari, A. Kapetanovic, M.P. Anantram, M. Rolandi, *Nat. Commun.* 2 (2011) 476.
16. L. Sobczyk – *Wiązanie wodorowe*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1969).
17. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 48.
18. R. D. Parra, M. Furukawa, B. Gong, X. C. Zeng; *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 6030.
19. L. Kolditz – *Chemia nieorganiczna*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1994).

20. L. Sobczyk – *Metody spektroskopii oscylacyjnej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1979).
21. L. Sobczyk – *Postępy w zastosowaniach technik rezonansowych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1984).
22. M. Jabłoński, *Wiad. Chem.* 58 (2004) 511.
23. M. Jabłoński, *Wiad. Chem.* 58 (2004) 791.
24. D. Hadži (Ed.) – *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, Wiley, New York (1997).
25. G. Maes, J. Smets, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1818.
26. B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, D. Philp, J. M. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12679.
27. C. Pérez, D.P. Zaleski, N.A. Seifert, B. Temelso, G.C. Shields, Z. Kisiel, B.H. Pate, *Angew. Chem. Int.* 53 (2014) 14368.
28. G. Fradelos, J.W. Kaminski, T.A. Wesolowski, S. Leutwyler, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 9766.
29. V. Bertolasi, L. Pretto, G. Gilli, P. Gilli, *Acta Cryst. B* 62 (2006) 850.
30. F. Weinhold, *J. Mol. Struc. Theochem.* 398-399 (1997) 181.
31. K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1236.
32. H. Umeyama, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1316.
33. K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* 10 (1976) 325.
34. K. Morokuma, K. Kitaura, Variational approach (SCF *ab-initio* calculations) to the study of molecular interactions; w: H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas – *Molecular interactions*, Wiley, New York (1980).
35. S. Iwata, K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 966.
36. S. Iwata, K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 7563.
37. W. A. Lathan, K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 3615.
38. C. Morari, D. Bogdan, M. Bogdan, *Rom. Journ. Phys.* 50 (2005) 995.
39. J. W. Rohleder – *Fizyka chemiczna kryształów molekularnych*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1989).
40. M. M. Ilczyszyn – *Wybrane problemy spektroskopii oscylacyjnej*, UAM Seria Chemia Nr 44 (1983).
41. S. J. Grabowski – *Wpływ oddziaływań międzymolekularnych na geometrię i rozmieszczenie cząsteczek w kryształach związków organicznych*, Wydaw. Uniwersytetu w Białymstoku, Białystok (1998).

42. A. I. Kitajgorodski – *Kryształy molekularne*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1976).
43. B. A. Deangelis, R. E. Newnham, W. B. White, *Am Mineral* 57 (1972) 255.
44. R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 8.
45. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec – *Krystalografia*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2008).
46. I. Majerz – *Stan molekularny i jonowy w kompleksach z wiązaniem wodorowym OHN*, Wydaw. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław (1997).
47. P. H. Durrant, B. Durrant – *Zarys współczesnej chemii nieorganicznej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1965).
48. A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Cryst.* 8 (1955) 71.
49. X. Z. Li, B. Walker, A. Michaelides, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 108 (2011) 6369.
50. Q. Gou, G. Feng, L. Evangelisti, D. Loru, J. L. Alonso, J. C. López, W. Caminati, *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 13531.
51. M. Ichikawa, *J. Mol. Struct.* 552 (2000) 63.
52. K. Ando, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 014104.
53. H. Flakus, *J. Mol. Struct.* 646 (2003) 15.
54. Z. Kęcki – *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1998).
55. W. Zieliński, A. Rajcy - *Metody spektroskopowe i ich zastosowania do identyfikacji związków organicznych*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa (2000).
56. J. Sadlej – *Spektroskopia molekularna*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa (2002).
57. W. Szczepaniak – *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (2005).
58. K. Woźniak, *Wiad. Chem.* 48 (1994) 775.
59. A. Gryff-Keller, *Wiad. Chem.* 48 (1994) 739.
60. A. Cygański – *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, Wydaw. Naukowo-Techniczne, Warszawa (2002).
61. M. Kubicki, *Wiad. Chem.* 68 (2014) 403.
62. P. Müller, *Crystallogr. Rev.* 15 (2009) 57.
63. R. I. Cooper, A. L. Thompson, D. J. Watkin, *J. Appl. Cryst.* 43 (2010) 1100.
64. M. Gilski, *Wiad. Chem.* 68 (2014) 587.

65. P. Luger – *Rentgenografia strukturalna monokryształów*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1989).
66. R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* 5 (1937) 839.
67. R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 288.
68. A. Coulson, G. N. Robertson, *Proc. R. Soc. Lond.* A337 (1974) 167.
69. P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.) – *The Hydrogen Bond: Recent Developments in the Theory and Experiment*, Parts I, II and III, North-Holland, Amsterdam (1976).
70. D. Hadži – *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, Symposium Publications Division, London, New York, Paris, Los Angeles (1957).
71. G. C. Pimentel, A. L. McClellan – *The Hydrogen Bond*, San Francisco (1960).
72. S. Bratož, D. Hadži, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 991.
73. D. Hadži, *Chimia* 26 (1972) 7.
74. D. Hadži, *Pure Appl. Chem.* 11 (1965) 435.
75. A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 3645.
76. Marechal, A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 3697.
77. S. F. Fischer, G. L. Hofacker, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1934.
78. J. L. Leviel, Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1104.
79. J. Bournay, Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1230.
80. J. Bournay, Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 5077.
81. Witkowski, M. Wójcik, *Chem. Phys.* 1 (1973) 9.
82. N. Rösch, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 3344.
83. C. A. Coulson, G. N. Robertson, *Proc. R. Soc. Lond.* A342 (1975) 289.
84. M. Wójcik, *Int. J. Quant. Chem.* 10 (1976) 747.
85. M. Wójcik, *Chem. Phys. Lett.* 46 (1977) 597.
86. A. Witkowski, M. Wójcik, *Chem. Phys.* 21 (1977) 385.
87. M. Wójcik, *Int. J. Quant. Chem.* 12 (1978) 219.
88. M. Wójcik, *Mol. Phys.* 36 (1978) 1757.
89. G. Auvert, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 40 (1979) 51.
90. H. T. Flakus, *J. Mol. Struct.* 102 (1983) 55.
91. H. T. Flakus, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 187 (1989) 35.
92. S. Bratož, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 3499.
93. S. Bratož, H. Ratajczak, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 77.
94. H. Romanowski, L. Sobczyk, *Chem. Phys.* 19 (1977) 361.
95. H. Romanowski, L. Sobczyk, *Chem. Phys. Lett.* 58 (1978) 7.

96. H. Romanowski, L. Sobczyk, *Acta Phys. Pol. A* 60 (1981) 545.
97. G. N. Robertson, J. Yarwood, *Nature* 257 (1975) 41.
98. J. Yarwood, R. Ackroyd, G. N. Robertson, *Chem. Phys.* 32 (1978) 283.
99. G. N. Robertson, J. Yarwood, *Chem. Phys.* 32 (1978) 267.
100. H. Abramczyk, *Chem. Phys.* 94 (1985) 91.
101. H. Abramczyk, *Chem Phys.* 144 (1990) 319.
102. H. Abramczyk, *Chem. Phys.* 116 (1987) 249.
103. H. Abramczyk, *Chem. Phys.* 144 (1990) 305.
104. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 229 (1998) 37.
105. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *Adv. Chem. Phys.* 103 (1998) 1.
106. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 229 (1998) 51.
107. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 53.
108. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 71.
109. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 248 (1999) 91.
110. D. Chamma, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 243 (1999) 229.
111. P. Blaise, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 256 (2000) 85.
112. P. Blaise, M. J. Wójcik, O. Henri-Rousseau, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 064306.
113. M. El-Amine Benmalti, P. Blaise, H. T. Flakus, O. Henri-Rousseau, *Chem. Phys.* 320 (2006) 267.
114. O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *Adv. Chem. Phys.* 139 (2008) 245.
115. G. Auvert, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 40 (1979) 61.
116. P. Excoffon, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 52 (1980) 237.
117. P. Excoffon, Y. Marechal, *Chem. Phys.* 52 (1980) 245.
118. P. Excoffon, Y. Marechal, *J. Chim. Physique* 78 (1981) 353.
119. A. S. Davydov – *Theory of molecular excitons*, przetłumaczone przez: M. Kasha, J. Oppenheimer, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1963).
120. H. T. Flakus, *Chem. Phys.* 50 (1980) 79.
121. H. T. Flakus, *Chem. Phys.* 62 (1981) 103.
122. J. Frenkel, *Phys. Rev.* 37 (1931) 17.
123. J. Frenkel, *Phys. Rev.* 37 (1931) 1276.
124. C. Kittel – *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydaw. Naukowe PWN, Warszawa (1999).
125. H. T. Flakus, *Praca doktorska*, Uniwersytet Jagielloński, Kraków (1975).
126. A. Witkowski, A. Moffitt, *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 872.
127. A. Witkowski, *Roczniki Chem.* 35 (1961) 1399.



128. A. Witkowski, *Roczniki Chem.* 35 (1961) 1409.
129. R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 2280.
130. M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 351.
131. M. H. Perrin, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1019.
132. J. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 306.
133. E. G. McRae, *Australian J. Chem.* 14 (1961) 329.
134. E. G. McRae, W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 905.
135. E.A. Chandross, J. Ferguson, E.G. McRae, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 3546.
136. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2223.
137. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2231.
138. A. Witkowski, M. Z. Zgierski, *Phys. Stat. Sol.* 46 (1971) 429.
139. H. T. Flakus, *Polish J. Chem.* 77 (2003) 489.
140. H. T. Flakus, M. Jabłońska, *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 97.
141. M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 715.
142. G. Fischer - *Vibronic Coupling*, Academic Press, London, (1984).
143. H. T. Flakus, N. Rekik, A. Jarczyk, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 2117.
144. H. T. Flakus, A. Jarczyk-Jędryka, *J. At. Mol. Opt. Phys.* 125471 (2012).
145. H. T. Flakus, A. Pyzik, A. Michta, J. Kusz, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 108.
146. H. T. Flakus, A. Tyl; *Vib. Spectrosc.* 47 (2008) 129.
147. H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *J. Mol. Struct.* 604 (2002) 29.
148. H. T. Flakus, A. Tyl, A. Maślankiewicz; *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 1027.
149. H. T. Flakus, M. Chelmecki, *J. Mol. Struct.* 659 (2003) 103.
150. H.T. Flakus, A. Bańczyk, *J. Mol. Struct.* 476 (1999) 57.
151. H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 299.
152. H. T. Flakus, A. Miros, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 225.
153. H. T. Flakus, A. Machelska, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 553.
154. H. T. Flakus, A. Tyl, P. G. Jones, *Vib. Spectrosc.* 33 (2003) 163.
155. H. T. Flakus, A. Michta, *Vib. Spectrosc.* 33 (2003) 177.
156. H. T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.* 707 (2004) 17.
157. H.T. Flakus, A. Michta, *J. Mol. Struct.* 741 (2005) 19.
158. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Chem. Phys.* 323 (2006) 479.
159. H. T. Flakus, A. Pyzik, *Vib. Spectrosc.* 41 (2006) 28.
160. H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka, *Chem. Phys.* 335 (2007) 221.
161. H. T. Flakus, A. Michta, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 1688.

162. H. T. Flakus, B. Hachuła, A. Majchrowska, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 7848.
163. H. T. Flakus, B. Hachuła, A. Garbacz, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 11553.
164. B. Hachuła, H. T. Flakus, A. Garbacz, A. Stolarczyk, *Spectrochim. Acta A* 123 (2014) 151.
165. H. T. Flakus, A. Machelska, *J. Mol. Struct.* 447 (1998) 97.
166. H. T. Flakus, B. Stachowska, *Chem. Phys.* 330 (2006) 231.
167. H. T. Flakus, A. Tyl, *Chem. Phys.* 336 (2007) 36.
168. I. D. Mikhailov, V. A. Savelev, N. D. Sokolov, N. G. Bokh, *Phys. Stat. Sol.* 57 (1973) 719.
169. R. J. Jakobsen, J. W. Brasch, Y. Mikawa, *J. Mol. Struct.* 1 (1967) 309.
170. H. Deuschl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 69 (1965) 550.
171. P. Goldstein, J. Ladell, G. Abowitz, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 135.
172. G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, J. H. Yates, *Acta Cryst. B* 39 (1983) 388.
173. P. Fuhrmann, T. Koritsánszky, P. Luger, *Zeit. Kristallogr.* 212 (1997) 213.
174. J. Lipkowski, R. Luboradzki, L. Stefaniak, J. Wojcik, *J. Chem. Cryst.* 25 (1995) 299.
175. Kompletne dane krystalograficzne dotyczące molekuly 3-metylo-2-oksindolu zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem *CCDC-922604*.
176. N. Rekik, H. Ghalla, G. Hanna, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 4495.
177. L. A. Nafie, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 4950.
178. C. Foces-Foces, A. L. Llamas-Saiz, J. Elguero, *Z. Kristallogr.* 214 (1999) 237.
179. D. Chopra, A. R. Choudhury, T. N. Guru Row, *Acta Cryst.* E59 (2003) o433.
180. M. M. Barforoush, S. Naderi, A. R. Ghanbarpour, A. A. Tehrani, H. R. Khavasi, *Acta Cryst.* E67 (2011) o3248.
181. R. J. Staples, L. H. Sonderegger, *Z. Kristallogr.* 216 (2001) 313.
182. M. A. Sridhar, N. K. Lokanath, J. S. Prasad, K. S. Rangappa, N. V. A. Kumar, D. G. B. Gowda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 319 (1998) 137.
183. R. M. Claramunt, M. D. Santa Maria, L. Infantes, F. H. Cano, J. Elguero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2002) 564.
184. H. W. W. Ehrlich, *Acta Crystallogr.* 13 (1960) 946.
185. F. K. Larsen, M. S. Lehmann, I. Sotofte, S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3248.
186. T. la Cour, S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 1845.
187. B. Ribar, I. Janic, A. Kalman, G. Argay, *Cryst. Struct. Commun.* 6 (1977) 677.

188. M. Kido, K. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.* 30 (1982) 1488.
189. O. Kataeva, R. Frohlich, S. R. Waldvogel, *Private communication*, CSD code: HXQUIO02.
190. M. Ikbāl, R. Banerjee, S. Atta, A. Jana, D. Dhara, A. Anoop, N. D. P. Singh, *Chem.-Eur.J.* 18 (2012) 11968.
191. M. T. Raisanen, N. Runeberg, M. Klinga, M. Nieger, M. Bolte, P. Pyykko, M. Leskela, T. Repo, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 9954.
192. S. Muthu, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 1181.
193. M. C. Etter, J. C. Mac Donald, R. A. Wanke, *J. Phys. Org. Chem.* 5 (1992) 191.
194. Kompletne dane krystalograficzne dotyczące molekuły estru metylowego bistereftaloilo-bis-glicyny zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem *CCDC-1005546*.
195. Kompletne dane krystalograficzne dotyczące molekuły estru metylowego bistereftaloilo-bis- $\beta$ -alaniny zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem *CCDC-1005547*.
196. Kompletne dane krystalograficzne dotyczące molekuły estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-4-aminobutanowego zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem *CCDC-1005548*.
197. Kompletne dane krystalograficzne dotyczące molekuły estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem *CCDC-1511353*.
198. E. Armelin, E. Escudero, L. Campos, J. Puiggali, *Acta Cryst. C* 57 (2001) 172.
199. S. Kumar, A. K. Rai, V. B. Singh, S. B. Rai, *Spectrochim. Acta A* 61 (2005) 2741.
200. A. Gómez-Zavaglia, R. Fausto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 3154.
201. J. Baran, H. Ratajczak, *Spectrochim. Acta A* 61 (2005) 1611.
202. S. Jun Yu, D. Hyun Baik, Y. Gyu Jeong, *Fibers and Polymers* 15 (2014) 2447.
203. X. Chen, X. Cai, *J Therm Anal Calorim.* 125 (2016) 313.
204. A. Rodríguez-Galán, L. Franco, J. Puiggali, *Polymers* 3 (2011) 65.
205. A. C. Fonseca, M. H. Gil, P. N. Simões, *Prog. Polymer Science* 39 (2014) 1291.
206. P. Karimi, A. S. Rizkalla, K. Mequanint, *Materials* 3 (2010) 2346.
207. I. Sava, *Polimery* 56 (2011) 261.
208. H. T. Flakus, B. Hachuła, J. T. Hołaj-Krzak, F. A. Al-Agel, N. Rekik *Spectrochim. Acta A* 173 (2017) 65.

■ **Artykuły w czasopismach naukowych:**

1. B. Hachula, A. Polasz, M. Nowak, J. Kusz, „anti-Ethyl acetohydroximate”, *Acta Cryst.* E69 (2013) o1418.
2. B. Hachula, A. Polasz, M. Dzida, M. Nowak, J. Kusz, „Levulinic acid”, *Acta Cryst.* E69 (2013) o1406.
3. B. Hachuła, H. T. Flakus, A. Polasz, „Temperature, H/D isotopic and Davydov-splitting effects in the polarized IR spectra of hydrogen bond chain systems: 1,2,4-Triazole and 3-methyl-2-oxindole crystals”, *Spectrochim. Acta A* 120 (2014) 287.
4. B. Hachuła, H. T. Flakus, A. Tyl, A. Polasz, „Extremely strong temperature-dependent Davydov-splitting effects in the polarized IR spectra of the hydrogen bond: Pyrazole and quinolin-2(1H)-one crystals”, *Chem. Phys. Lett.* 599 (2014) 68.
5. B. Hachuła, H. T. Flakus, A. Polasz, „Inter-hydrogen bond coupling in crystals with molecular chains in their lattices investigated by polarized IR spectroscopy: 4-Bromo-3,5-dimethylpyrazole and 3,4-dimethoxyphenylacetic acid”, *Spectrochim. Acta A* 126 (2014) 333.
6. A. Polasz, M. Książek, J. Kusz, V. Kozik, M. Matussek, W. Pisarski, B. Hachuła, „Structural and spectroscopic insights into hydrogen bonding of terephthalamides with amino acids”, artykuł w recenzji.
7. B. Hachuła, A. Polasz, M. Książek, J. Kusz, E. Pietrasik, W. Pisarski, „Spectroscopic and thermal studies of 2- and 4-phenyl-1H-imidazoles”, artykuł w przygotowaniu.

■ **Prezentacje na konferencjach naukowych:**

1. Barbara Hachuła, Anna Polasz, Maria Nowak, Piotr Zerzucha, Joachim Kusz, „5-phenyl-1H-pyrazole: X-ray and DFT-calculated study”, 55 Konwersatorium Krystalograficzne, 27.06-29.06.2013, Wrocław.
2. Barbara Hachuła, Anna Polasz, Maria Nowak, Marzena Dzida, Piotr Zerzucha, Joachim Kusz, „Hydrogen-bonded chains in crystal structures of ethyl acetohydroxamate and levulinic acid”, 55 Konwersatorium Krystalograficzne, 27.06-29.06.2013, Wrocław.

3. Barbara Hachuła, Anna Polasz, „Inter-hydrogen bond coupling in crystals of hydrogen-bonded chains: 4-bromo-3,5-dimethylpyrazole and 3,4-dimethoxyphenylacetic acid investigated by polarized IR spectroscopy”, XIIth International Conference on Molecular Spectroscopy, 8.09-12.09.2013, Białka Tatrzańska.
4. Anna Polasz, Barbara Hachuła, „Struktura elektronowa asocjujących molekuł a własności spektralne w podczerwieni wiązania wodorowego w kryształach 1,2,4-triazolu i 3-metylo-2-oksindolu”, 56 Zjazd PTChem i SITPChem, 16-20.09.2013, Siedlce.
5. Maria Nowak, Barbara Hachuła, Anna Polasz, Violetta Kozik, Grzegorz J. Małecki, Joachim Kusz, „Crystal structures of new terephthalamides”, 55 Konwersatorium Krystalograficzne, 26-28.06.2014, Wrocław.
6. Anna Polasz, Edyta Turek, Aleksandra Garbacz, Barbara Hachuła, „Analysis of IR spectra of hydrogen-bond of selected profenes: S-(+)-naproxen and ketoprofen. H/D isotopic “self-organization””, SPEC 2014 Shedding New Light on Disease, 17-22.08.2014, Kraków
7. Aleksandra Garbacz, Edyta Turek, Anna Polasz, Barbara Hachuła, „The application of deuterium oxide properties in cancer therapy”, SPEC 2014 Shedding New Light on Disease, 17-22.08.2014, Kraków.
8. Anna Polasz, Edyta Turek, Barbara Hachuła, Violetta Kozik, Maria Nowak, Joachim Kusz, „Strukturalne i spektroskopowe właściwości nowych diamidów kwasu tereftalowego”, Pomiędzy Naukami – III zjazd fizyków i chemików, 26.09.2014, Chorzów.
9. Edyta Turek, Anna Polasz, Anna Michta, Barbara Hachuła, „Porównanie efektów „samoorganizacji izotopowej H/D” w kryształach molekularnych N-metylobenzamidu i tioacetanilidu”, Pomiędzy Naukami – III zjazd fizyków i chemików, 26.09.2014, Chorzów.
10. Anna Polasz, Edyta Turek, Aleksandra Tyl, Barbara Hachuła, „Ekstremalnie silne, zależne od temperatury efekty rozszczepienia Davydova w spolaryzowanych widmach IR wiązania wodorowego kryształów pirazolu i chinolin-2(1H)-onu”, 57 Zjazd PTChem i SITPChem, 14-18.09.2014, Częstochowa.
11. Anna Polasz, Edyta Turek, Maria Nowak, Joachim Kusz, Grzegorz Małecki, Barbara Hachuła, „Struktura krystalograficzna, obliczenia DFT i widma w podczerwieni N-(1-naftylo)-tioacetamidu”, 57 Konwersatorium Krystalograficzne, 24-26.06.2015, Wrocław.

12. B. Hachuła, A. Polasz, V. Kozik, P. Lodowski, M. Nowak, J. Kusz, „New terephthalamides: Molecular structure and co-operative interactions involving hydrogen bonds studied by polarized IR spectroscopy and DFT calculations”, XXI International Conference on "Horizons in Hydrogen Bond Research", 13-18.09.2015, Wrocław.
13. A. Polasz, Barbara Hachuła, „Oddziaływania ekscytonowe w kryształach molekularnych zawierających zygzakowate łańcuchy mostków wodorowych”, *Pomiędzy Naukami – IV zjazd fizyków i chemików*, 18.09.2015, Chorzów.
14. Barbara Hachuła, Anna Polasz, „Wpływ podstawienia izotopowego H/D na widma wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni niesteroidowych leków przeciwzapalnych”, *Pomiędzy Naukami – V zjazd fizyków i chemików*, 16.09.2016, Chorzów.
15. Anna Polasz, Barbara Hachuła, „Wpływ wymiany izotopowej H/D na efekty dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach łańcuchów wiązań wodorowych 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu”, *Pomiędzy Naukami – V zjazd fizyków i chemików*, 16.09.2016, Chorzów.